



02910.000129

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
MANABU ONO ET AL. ) : Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 10/796,091 ) : Group Art Unit: Not Yet Assigned  
Filed: March 10, 2004 ) :  
For: DRY TONER, METHOD FOR )  
PRODUCING TONER, AND METHOD )  
FOR FORMING AN IMAGE ) June 9, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT (DOCUMENTS)

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2003-063893, filed March 10, 2003

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200  
432892v1

**JAPAN PATENT OFFICE**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

**Date of Application:** March 10, 2003

**Application Number:** JP 2003-063893

**Applicant(s):** CANON KABUSHIKI KAISHA

**Dated this 29th day of March 2004**

**Commissioner,  
Japan Patent Office**

**Yasuo IMAI (Seal)**

**Certificate Issuance No. 2004-3025610**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    3 月 1 0 日  
Date of Application:

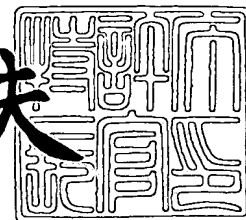
出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 6 3 8 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 6 3 8 9 3 ]

出      願      人      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 251638

【提出日】 平成15年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 乾式トナー

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 大野 学

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 勝田 恭史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 登坂 恵美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 福島 源弥

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 板橋 仁

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社  
内

**【氏名】** 藤本 則和

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キャノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100085006

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 世良 和信

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100100549

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 川口 嘉之

**【連絡先】** 0 3 - 3 6 6 9 - 6 5 7 1

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100106622

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 和久田 純一

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 066073

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

**【プルーフの要否】** 要

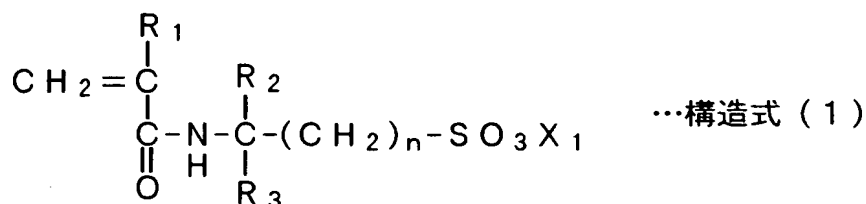
【書類名】 明細書

【発明の名称】 乾式トナー

【特許請求の範囲】

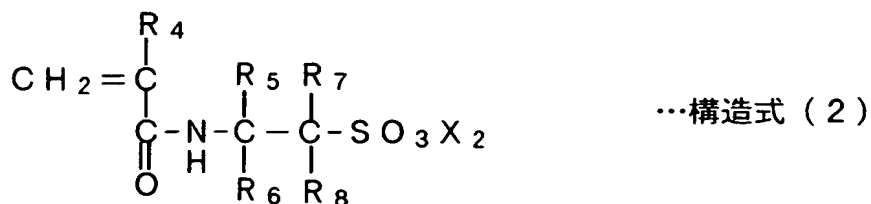
【請求項 1】 少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が [Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式 (1) 若しくは (2) で表される重合性単量体 0.5～20 質量%を構成単量体として含む重合体又は下記構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ 0.5～20 質量%ずつ構成単量体として含む重合体を含むことを特徴とする乾式トナー。

【化 1】



〔構造式 (1) において、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、X<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、nは1～10の整数を示す。〕

【化 2】



〔構造式 (2) において、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。X<sub>2</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、

アルカリ土類金属原子又は 4 級アンモニウム塩を示す。]

【化 3】



〔構造式 (3) において、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、磁気記録法、トナージェット法等を利用した記録方法に用いられる乾式トナー、乾式トナーの製造方法、及び画像形成方法に関するものである。詳しくは、複写機、プリンター、ファクシミリ、プロッター等に利用し得る画像記録装置に用いられる乾式トナー、乾式トナーの製造方法、及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真法は、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、加熱加圧、或いは溶剤蒸気により定着し、定着画像を得るものである（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0003】

電子写真法に用いられる乾式トナー（以下、「トナー」と称す）は、一般に、結着樹脂、着色剤、及びワックス類を主成分として含有してなる着色樹脂微粒子であり、通常、その粒子径は個数平均粒径で 6 ～ 15 μm 程度である。このよう

な着色樹脂微粒子からなるトナーの製造方法としては、結着樹脂、染顔料及び／又は磁性体などの着色剤、ワックス類等を熔融混練し、混練物を冷却後、粉碎し、更に粉碎物を分級してトナー粒子を得る、所謂「粉碎法」による製造が一般的である。しかしながら、上記のような粉碎法では、トナー粒子の微粒子化や形状制御は生産性の低下を招くばかりか、トナー粒子の内部構造を積極的に設計していくには限界がある。これに対し、粉碎法によるトナー製造の問題点を克服し、更にはトナーの高機能化による性能向上を達成するために「重合法」によるトナー製造が実施されつつあり、具体的には懸濁重合法と乳化重合凝集法に大別されている。

#### 【0004】

近年、上記のような電子写真法を用いた画像形成装置の利用分野は、単にオリジナル原稿を複写するための複写機というだけでなく、コンピューターの出力装置としてのプリンター、或いは個人向けのパーソナルコピー、更には普通紙ファックス等へと急激に発展を遂げつつあり、多種多様な要求が高まっている。また、複写機についても、デジタル化による高機能化が進んでいる。特に、画像形成装置部分の小型化、高速化、及びカラー化が著しく、更には高信頼性や高解像度に対しても強く要求されつつある。例えば、当初200～300dpi（dot per inch）であった解像度は400～1200dpi、更には2400dpiとなりつつある。また、フルカラーの画像形成においては、一般的に静電潜像をマゼンタトナー、シヤントナー、イエロートナー、及びブラックトナーによって現像と転写を繰り返し、各色のトナー画像を重ね合わせ、これを定着することにより多色画像の再現を行っている。このような高解像度及び／又はフルカラーの画像形成装置において、上記のような要求を満足するために、種々の点で機能性の高い部材を用いて、より簡素な構成要素で設計されるようになってきている。その結果、トナーに要求される機能も一層高度になり、トナーの性能向上が達成できなければ、より優れた画像形成装置が成り立たなくなっているのが実状である。

#### 【0005】

例えば、近年、感光体上の静電潜像の現像工程に際し、感光体表面とトナー担



持体上のトナー層を接触させ、且つ感光体表面とトナー担持体表面とが相互に移動することにより、静電潜像の現像が成し遂げられる一成分接触現像方式を採用した接触現像装置がカラー機を中心に広く普及している。また、静電潜像担持体、又は中間転写体上のトナー像を転写材上に静電転写させるための転写装置には、画像形成装置の小型化やオゾンの発生防止等の観点より、外部より電圧を印加したローラー状の転写部材を該転写材を介して静電潜像担持体又は中間転写体に当接する、所謂当接転写を行うための当接転写装置が用いられる場合が増えている。

#### 【0006】

このような接触現像装置や当接転写装置に対しては、トナーの粒子形状を球形化することで現像性や転写性、更にはそれらの装置から受ける機械的ストレスに対する耐性を高めることが有効である反面、トナー粒子の比表面積や体積が小さくなるため、トナー粒子内部における着色剤の分散性が現像性や転写性、更には画像形成装置とのマッチングに予想以上の影響を及ぼす結果となった。

#### 【0007】

このような現象は、他の着色剤と比較して、比表面積が大きく、導電性を呈するカーボンブラックを用いたブラックトナーに発生し易い傾向があり、特に、重合法により製造されたトナーで顕著となる。

#### 【0008】

一方、トナー画像を定着するための定着装置には、回転加熱部材としての加熱ローラーと、回転加圧部材としての加圧ローラー（以下、両者を合わせて「定着ローラー」と称す）とを用いた熱ローラー方式の加熱定着手段が広く用いられているが、定着装置の小型化、高速化、省電力化に伴い、トナーには、加熱時に高いシャープメルト性を呈することが望まれた。また、この様なトナーは低温定着性だけでなく、フルカラー画像形成時の混色性にも優れるため、得られる定着画像の色再現範囲を広げることも可能となった。

#### 【0009】

しかしながら、このようなシャープメルト性を呈するトナーは、一般に定着ローラーとの親和性が高いため、定着時に定着ローラー表面に転移する所謂オフセ

ット現象を生じ易い傾向にあり、特に、転写材上に複数のトナー層が形成されるカラー画像形成時に顕著に発生する。

#### 【 0 0 1 0 】

これに対し、オフセット現象を防止することを目的として、オフセット防止用液体からなる薄膜で定着ローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、このような方法は、定着装置の大型化や複雑化を招いたり、オフセット防止用液体の付着に起因する定着画像のベタ付き感やプレゼンテーション用としてオーバーヘッドプロジェクターに利用されるトランスペアレンシーフィルムの透明性を損なう等の弊害を生じている。

#### 【 0 0 1 1 】

ところで、画像形成装置に用いられる転写材も多様化している。例えば、転写材として用いられる紙の種類としては、その坪量の差のみならず、原材料や填料の材質や含有量が異なっているのが現状である。近年では一度使用した紙を脱墨して得られる再生パルプを用いた再生紙が環境保護等の観点から広く使用されるようになってきており、再生パルプの配合量や再生紙の使用量は今後益々増えることが予想される。これらの転写材の中には、構成材料が脱離し易いものや定着装置の構成部材に付着し易いものが含まれていたりするなど、転写材の品質は様々で、これらの転写材から定着装置が受ける影響は大きく、定着装置の小型化や長寿命化を困難なものとしている。例えば、加熱ローラーの表面に定着残余のトナー等を除去するためのクリーニング部材や、転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設された場合には、特に新聞や雑誌の如き中質古紙を原料にした再生紙から脱離した紙粉中に含まれる中質系パルプ繊維によって定着ローラーの表面に傷や削れが発生したり、クリーニング部材や分離部材の機能が著しく低下することが確認されている。このような現象は、定着ローラーへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置、又はオフセット防止用液体の塗布がなされていない定着装置を用いた場合には更に重大な問題となる傾向にある。

#### 【 0 0 1 2 】

この様な状況下、トナーの低温定着性と耐オフセット性に関する技術開発は必須となっており、結着樹脂やワックス成分に改良を加えた方策が多数提案される

が、定着時のトナー粒子中の着色剤の挙動についての検討は殆どなされていないのが実状であった。

#### 【0013】

我々が検討したところ、トナー粒子中の顔料等の着色剤は、結着樹脂のシャープメルト性を奪うばかりか、それ自身が定着阻害因子として挙動する。また、トナー粒子中からのワックス成分の滲み出しを妨害する作用も有するため、低温定着性や耐オフセット性を悪化させることが判明した。

#### 【0014】

このような現象は、他の着色剤と比較して、一次粒径が細かく、トナー粒子中への均一分散が非常に困難なカーボンブラックを用いたブラックトナーに発生し易い傾向があり、特に、重合法により製造されたトナーで顕著となる。

#### 【0015】

ブラックトナーには、オフィスユースとしてテキスト画像を再現するために重要であるばかりか、グラフィック画像中でも頻繁に用いられている。この時、前者の場合には、転写材上に形成されるトナー画像に使用されるトナー量が少ないため、より一層の高精細現像性と低温定着性が求められている。また、後者の場合には、他の有彩色トナーも含め、転写材上に形成されるトナー画像に使用されるトナー量が多くなるため、非常に良好な転写性と耐オフセット性が求められている。従って、ブラックトナーは、一層の現像性や転写性の改善に加え、広範な温度領域での良好な定着性を達成しなければならない状況にある。

#### 【0016】

従来より、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性を改善するために様々な技術が開示されている。

#### 【0017】

例えば、微粒径のカーボンブラックと特定のアゾ系金属化合物をワックス成分存在下で併用することによって、トナー粒子中でのカーボンブラックの凝集性とトナー粒子からの遊離を改善し、重合法で製造されるトナーへの適応も可能としていることが知られている（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0018】

しかしながら、該トナーで用いられている特定のアゾ系金属化合物は、一般に顔料の如き性状を呈しているため、分散剤として作用させるためには、特定の条件下で高剪断力を加えて処理を施す必要があった。従って、その分散性にも限界があり、特に定着性に関しては改善の余地を残していた。

#### 【0019】

また、カーボンブラックの分散助剤としてTiフタロシアニンや可溶性Cuフタロシアニンを用い、懸濁重合法により微粒径のトナーを製造する方法も知られている（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0020】

これらのトナーでは着色力や帯電性をある程度改善しているものの、環境安定性や画像形成装置とのマッチングについては全く考慮されていない。また、我々が検討したところ、何れもフタロシアニン環に直接結合した官能基により、カーボンブラックや重合性単量体組成物中へ分散性をコントロールしているため、分散安定性が十分とはならず、重合法によりトナーを製造した場合、重合性単量体の重合反応に伴い、カーボンブラックの再凝集やトナー粒子表面への移行現象等を招いてしまうことが判明した。

#### 【0021】

他方、スルホン酸基含有アクリルアミド系単量体を構成成分中に有する荷電制御樹脂を重合法トナーに適用する技術も知られている（例えば、特許文献3参照）。

#### 【0022】

これらのトナーは良好な着色力を呈するフルカラー画像を形成することが可能ではあるが、我々が検討したところ、トナー粒子中での着色剤の分散状態に改善の余地を有していることが判った。即ち、荷電制御樹脂のみで着色剤の分散性の向上を試みているため、分散安定性が十分ではない。そのため、重合性単量体組成物の調製段階で良好に分散していた着色剤が、重合性単量体の重合反応に伴って再凝集やトナー粒子表面への移行現象等を招いていた。上記のようなトナーは、一層の低温定着性や画像形成装置とのマッチングを改善するには至っていない。

**【 0 0 2 3 】**

更に、上記に挙げたトナーは何れも、着色剤が接触現像装置や当接転写装置等に与える影響に対して殆ど考慮されていない。また、着色剤の原材料に起因する芳香族アミンの残存量や、転写材として再生パルプの配合率が70%を超える再生紙を用いた場合や、転写材上に形成された複数のトナー層を一度に定着しなければならないカラー画像形成時や、定着ローラーへのオフセット防止用液体の塗布量が少ない定着装置や、オフセット防止用液体の塗布がなされていない定着装置を用いた場合の性能については何ら考慮されていない。

**【 0 0 2 4 】**

即ち、上述したように、接触現像手段や当接転写手段や加熱加圧定着手段を用いた画像形成装置のシステム設計について、トナーに用いられる着色剤を含め、包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

**【 0 0 2 5 】****【特許文献1】**

特開 2 0 0 0 - 3 5 2 8 4 4 号公報

**【特許文献2】**

特開平 5 - 7 0 5 1 1 号公報

**【特許文献3】**

特開平 1 1 - 3 4 2 7 2 0 8 号公報

**【非特許文献1】**

電子写真学会編、「電子写真技術の基礎と応用」, 株式会社コロナ社, 昭和63年6月15日, p 46 ~ 79

**【 0 0 2 6 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、トナー粒子中での着色剤の分散状態を著しく改善されたトナーを提供することを課題とする。

**【 0 0 2 7 】**

また、本発明は、種々の転写材への適応を可能とし、加熱加圧定着装置等との画像形成装置の性能を長期にわたって損なうことなく、良好な状態を維持するこ

とができるトナーを提供することを課題とする。

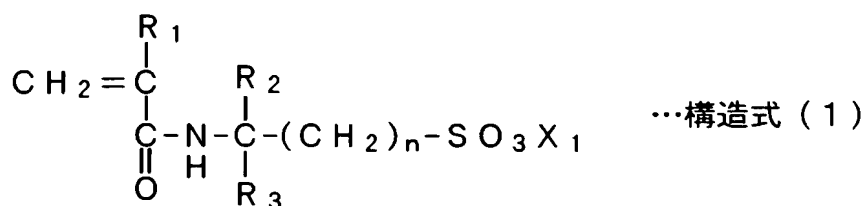
# 【0028】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が [Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式 (1) 若しくは (2) で表される重合性単量体 0.5～20 質量% を構成単量体として含む重合体又は下記構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ 0.5～20 質量% ずつ構成単量体として含む重合体を含有することを特徴とする乾式トナーに関する。

# 【0029】

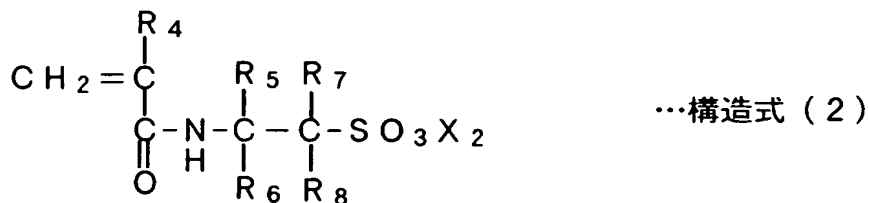
## 【化4】



[構造式 (1) において、R<sub>1</sub> は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub> のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、X<sub>1</sub> は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は 4 級アンモニウム塩を示し、n は 1～10 の整数を示す。]

# 【0030】

## 【化5】

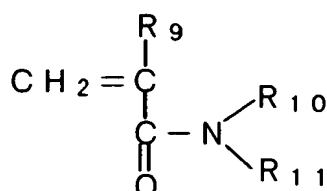


[構造式 (2) において、R<sub>4</sub> は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub> はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又は C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub> のアルキル基、ア

ルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、 $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。 $X_2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。]

【0031】

【化6】



…構造式(3)

[構造式(3)において、 $R_9$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、 $R_{10}$ と $R_{11}$ は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つ $C_4 \sim C_{20}$ の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。]

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、鋭意検討の結果、トナー中に特定の金属フタロシアニン類とアミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む重合体を含有させることにより、トナー粒子中での着色剤の分散状態が著しく改善されることを知見し、本発明を完成させた。

【0033】

(トナー)

まず、本発明のトナーの構成上の特徴や用いる原材料等について説明する。

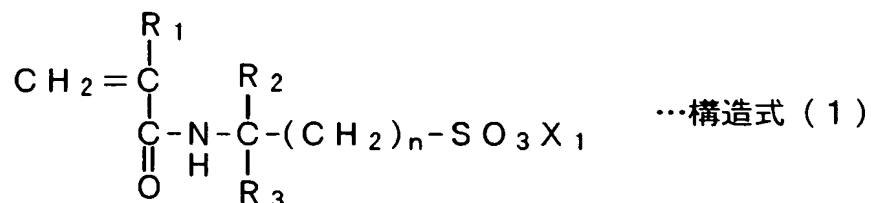
【0034】

本発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が[Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構成単量体として含む重合体又は下記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキ

シル基含有ビニル系単量体とを各々 0.5～20 質量%ずつ構成単量体として含む重合体を含有することを特徴とする。

【0035】

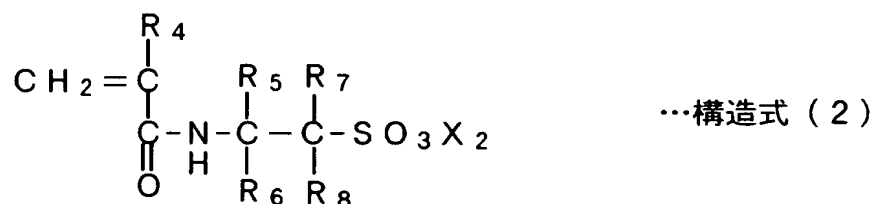
【化7】



〔構造式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、X<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、nは1～10の整数を示す。〕

【0036】

【化8】

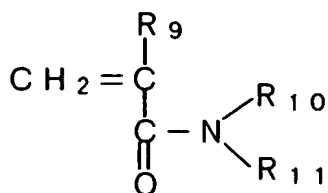


〔構造式(2)において、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。X<sub>2</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。〕

【0037】



## 【化9】



…構造式(3)

[構造式(3)において、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。]

## 【0038】

トナーを上記構成とすることによって、トナー粒子中での着色剤の分散状態を著しく改善し且つトナーに望ましい特性を与えることが可能となる。

## 【0039】

なお、本発明のトナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤、金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、及びアミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む重合体を含む微細な着色粒子であるトナー粒子から構成されるものであり、必要に応じて種々の添加剤をトナー粒子に混合添加してもよい。

## 【0040】

本発明において、トナー中に上記のような特定の金属フタロシアニン類と、アミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む重合体とを共存させることにより、トナー粒子中での着色剤の分散状態が著しく改善される。この理由に関して、本発明者等は以下のように考えている。

## 【0041】

即ち、本発明で用いる中心金属が[Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体(以下、これらを「金属フタロシアニン類」と称す)は、大環状化合物であるフタロシアニン環に対し、axial方向に配位子を

配位することが可能な 5 配位構造又は 6 配位構造をとることが可能である。

#### 【0042】

これに対し、本発明で用いるアミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む重合体、即ち少なくとも上記構造式 (1) 若しくは (2) で表される重合性単量体 0.5～20 質量%を構成単量体として含む重合体又は上記構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とを各々 0.5～20 質量%ずつ構成単量体として含む重合体 (以下、「高分子配位子」と称す) は、非共有電子対を有するため、フタロシアニン環に対して高分子配位子として作用する。従って、両者を共存させることにより高分子錯体の形成が可能となる。

#### 【0043】

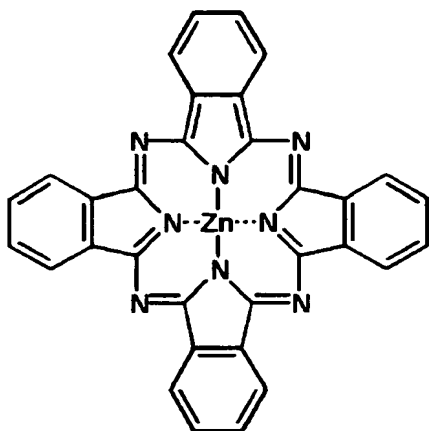
本発明で用いる金属フタロシアニン類に高分子配位子が配位して得られる高分子錯体は、フタロシアニン環の部位が着色剤と良好な親和性を呈すると共に、重合体部位は結着樹脂や他のトナー構成材料との親和性を呈するだけでなく、立体障害により再凝集も防止するので、良好な分散状態を生み出すことができるのだと考えている。

#### 【0044】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類は、5 配位構造又は 6 配位構造である必要性から、2 価の金属、又は 3 価若しくは 4 価の置換金属、又はオキシ金属を中心金属とするものであり、具体的には、[Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである。上記金属フタロシアニン類の中心金属は軸配位子の取り込み易さを考慮すると [Cr、Fe、Co、Zn、Mn] からなる群から選ばれるいずれかであることが好ましく、着色剤との吸着能を考慮すると、5 配位構造をとることが可能な下記構造式 (4) で示される Zn を中心金属にもつ Zn フタロシアニン (亜鉛フタロシアニン) が特に好ましく選択される。

#### 【0045】

## 【化10】



…構造式(4)

## 【0046】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類としては公知のものを用いることができる。即ち、フタロシアニン骨格を有するものであれば特に限定されず、例えば、4つあるイソインドール部分にカルボン酸やスルホン酸等の置換基を導入したものや、芳香族系、脂肪族系、エーテル、アルコール等の置換基を導入したものが用いられる。但し、それ自身が、フタロシアニン環と着色剤の吸着性や軸配位子の取り込み易さに影響を及ぼすものは好ましくない。

## 【0047】

本発明において、金属フタロシアニン類は、後述するアミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む重合体を高分子配位子として高分子錯体を形成し、着色剤に対して分散剤として作用するため、非常に少ない添加量で目的は達成される。その量は、金属フタロシアニン類自体が持つ着色力の効果が無視できる範囲である。具体的な添加量は、同時に用いられる着色剤の種類と添加量にもよるが、結着樹脂100質量部に対して0.01～0.5質量部、好ましくは0.03～0.3重量部である。

## 【0048】

一方、上記本発明で用いる金属フタロシアニン類に対し、高分子配位子として用いられるアミド基を有する特定の重合性単量体成分を構成単量体として含む重合体は、少なくとも上記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構成単量体として含む重合体又は上記構造式(3)で表され

る重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル単量体とを各々 0.5～20 質量% ずつ構成単量体として含む重合体である。

#### 【0049】

このような高分子配位子として用いられる重合体中には、少なくとも上記構造式 (1)～(3) で表される重合性単量体の分子構造中に非共有電子対を有するので、上記金属フタロシアニン類に対して高分子配位子として作用することが可能であり、該金属フタロシアニン類と共に高分子錯体を形成する。

#### 【0050】

また、本発明で用いる上記高分子配位子としての重合体は、何れも負荷電制御能を有するため、単にトナー粒子中での着色剤の分散性を好ましく改善するだけでなく、着色剤の分散性と帯電性の双方から負帯電性トナーに好ましい特性を発現させることが可能となる。

#### 【0051】

上記構造式 (1) において、 $R_1$  は水素原子又はメチル基を示す。 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は  $C_1\sim C_{10}$  のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、 $X_1$  は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は 4 級アンモニウム塩を示し、 $n$  は 1～10 の整数を示す。

#### 【0052】

上記構造式 (1) で表される重合性単量体として、具体的には、2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド- $n$ -ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -ヘキサンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド- $n$ -オクタンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド- $n$ -ドデカンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド- $n$ -テトラデカンスルホン酸、2- (メタ) アクリルアミド-2, 2, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4 級アンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (上記構造式 (1) において、 $R_1$  が水素原子、 $R_2$  と  $R_3$  がメチル基、 $X_1$  が水素原子で、 $n$  が 1 の場合に相当) 等が好ましく用いられる。

#### 【0053】

また、上記構造式(2)において、 $R_4$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R_5 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、 $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。 $X_2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。

#### 【0054】

上記構造式(2)で表される重合性単量体として、具体的には、2-アクリルアミド-1-フェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-(4-メチルフェニル)エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-メチルフェニル)エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチル-1-フェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-2-フェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-(4-tert-ブチルフェニル)エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-tert-ブチルフェニル)エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-(4-クロロフェニル)エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)エタンスルホン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、2-アクリルアミド-2-(4-メチルフェニル)エタンスルホン酸(上記構造式(2)において、 $R_4$ が水素原子、 $R_5$ が水素原子、 $R_6$ が4-メチルフェニル基、 $R_7$ が水素原子、 $R_8$ が水素原子、 $X_2$ が水素原子の場合に相当)等が好ましく用いられる。

#### 【0055】

更に、上記構造式(3)において、 $R_9$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、 $R_{10}$ と $R_{11}$ は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つ $C_4 \sim C_{20}$ の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。

#### 【0056】

上記構造式(3)で表される重合性単量体として、具体的には、(メタ)アク

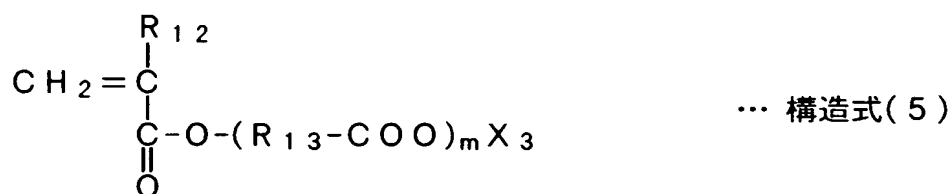
リルアミド；N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド；N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどのN-置換（メタ）アクリルアミド；N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピロリドン、N-（メタ）アクリロイルピペリジン、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-（メタ）アクリロイル-4-ピペリドンなどの環状構造を含む（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらのうち、N-ブトキシメチルアクリルアミド（上記構造式（3）において、R<sub>9</sub>が水素原子、R<sub>10</sub>がブトキシ基、R<sub>11</sub>がメチル基の場合に相当）等が好ましく用いられる。

#### 【0057】

上記構造式（3）で表される重合性単量体と併用されるカルボキシル基含有ビニル系単量体としては、例えば、マレイン酸、マレイン酸の半エステル化物、フマル酸、フマル酸の半エステル化物、イタコン酸、イタコン酸の半エステル化物、クロトン酸、ケイ皮酸や下記構造式（5）又は（6）で表されるカルボキシル基含有ビニル系単量体が結着樹脂中での分散状態を調整し易いので好ましい。

#### 【0058】

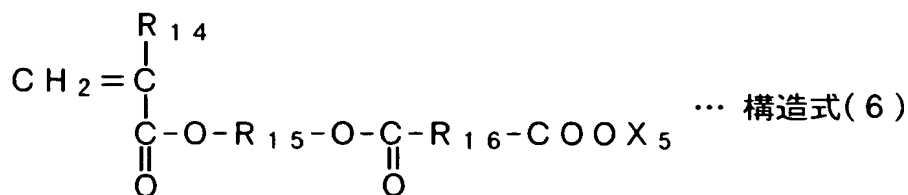
##### 【化11】



〔構造式（5）中、R<sub>12</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>13</sub>はC<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>のアルキレン基を示し、X<sub>3</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、mは0～10の整数を示す。〕

#### 【0059】

## 【化 12】



[構造式(6)中、 $\text{R}_{14}$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}_{15}$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルキレン基を示し、 $\text{R}_{16}$ はエチレン基、ビニレン基又は1,2-シクロヘキシレン基を示し、 $\text{X}_5$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。]

## 【0060】

上記一般式(5)で表される重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ダイマー、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、また、上記一般式(6)で示される重合性単量体としては、例えば、コハク酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フマル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-ジカルボキシシクロヘキサンモノヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸、コハク酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等がより好ましい。

## 【0061】

本発明において、高分子配位子となる重合体として、少なくとも構造式(1)で表される重合性単量体を構成単量体として含む重合体(以下、「R-1タイプ重合体」と称す)、又は少なくとも構造式(2)で表される重合性単量体を構成単量体として含む重合体(以下、「R-2タイプ重合体」と称す)を用いる場合、構造式(1)又は(2)で表される重合性単量体のR-1タイプ重合体又はR-2タイプ重合体中における含有量が0.5~20質量%(使用単量体の質量基準)となるように上記各重合性単量体を含有させる。この含有量は0.5~15質量%であることが好ましく、3~15質量%であることがより好ましい。なお、本発明において、構造式(1)又は(2)で表される重合性単量体を構成単量

体として R-1 タイプ重合体又は R-2 タイプ重合体中に 0.5～20 質量%含有するとは、例えば、R-1 タイプ重合体中に構造式 (1) で表される重合性単量体のみを 0.5～20 質量%含有することであっても、R-2 タイプ重合体中に構造式 (2) で表される重合性単量体のみを 0.5～20 質量%含有することであっても、R-1 タイプ重合体又は R-2 タイプ重合体中に構造式 (1) で表される重合性単量体と構造式 (2) で表される重合性単量体の両方を含有し、これらの重合性単量体の含有量の合計が 0.5～20 質量%であってもよい。

#### 【0062】

また、高分子配位子である重合体として構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とを構成単量体として含む重合体（以下、「R-3 タイプ重合体」と称す）を用いる場合、構造式 (3) で表される重合性単量体の R-3 タイプ重合体中における含有量が 0.5～20 質量%（使用単量体の質量基準）となるように含有させる。この含有量は 0.5～15 質量%であることが好ましく、3～15 質量%であることがより好ましい。

#### 【0063】

R-1 タイプ重合体若しくは R-2 タイプ重合体における、構造式 (1) 若しくは (2) で表される重合体単量体の含有量、又は R-3 タイプ重合体における構造式 (3) で表される重合性単量体の含有量が 0.5 質量%未満の場合には、高分子配位子としての能力が発揮されないため、着色剤の分散効果が得られない。また、20 質量%を超える場合には、トナーの帯電性に悪影響を及ぼす。特に環境安定性に問題を生じる。また、重合法によりトナー粒子を製造する際には、トナー粒子の形状コントロールが困難となる。

#### 【0064】

また、構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体を構成単量体として含む成分とする重合体（R-3 タイプ重合体）において、カルボキシル基含有ビニル系単量体の含有量は 0.5～20 % である。また、上記 R-3 タイプ重合体は、構造式 (3) で示される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体を 1：5～3：1 の質量比で共重合していることが好ましい。R-3 タイプ重合体中の構造式 (3) で示される重合性単量体の含有比率



が少なくなるとこの重合体の高分子配位子としての能力が低下し、カルボキシル基含有ビニル系単量体の含有比率が少なくなると帯電性が不安定となり好ましくない。

#### 【0065】

上述したような高分子配位子としての重合体は、上記構造式(1)～(3)で示される重合性単量体を2種類以上組み合わせて用いてもよい。即ち、本発明で用いる高分子配位子である重合体は、上記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体を構成単量体として更に含むR-1タイプ重合体又はR-2タイプ重合体であってもよいし、上記構造式(1)及び／又は(2)で表される重合性単量体を構成単量体として更に含むR-3タイプ重合体であってもよいし、このようなR-1タイプ重合体、R-2タイプ重合体及びR-3タイプ重合体の混合物であってもよい。

#### 【0066】

本発明で用いる高分子配位子としての重合体は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が500～5万のオリゴマー又はポリマーであることが好ましく、更にはスチレン単量体に可溶であることが結着樹脂中への分散性や帯電性や画像形成装置とのマッチングの観点から好ましい。

#### 【0067】

上記構造式(1)～(3)で表される重合性単量体と共に高分子配位子に用いられる重合性単量体としては、R-1タイプ重合体又はR-2タイプ重合体においては構造式(1)及び／又は(2)で表される重合体単量体と、R-3タイプ重合体においては構造式(3)及びカルボキシル基含有ビニル系単量体と共重合可能な単量体なら特に制限はないが、結着樹脂との親和性を高めるためには重合性ビニル系単量体が好ましく、特に後述する結着樹脂や、重合法により直接トナー粒子を得る方法に使用される結着樹脂を構成する重合性単量体と同様のものが好ましく用いられる。また、この時、着色剤の分散性を妨げない範囲で架橋剤を少量添加してもよい。

#### 【0068】

本発明のトナーに含有される着色剤としては、公知の染料や顔料、更には磁性

体等が用いられるが、特に従来均一分散が非常に困難であった粒子径が50 nm以下のカーボンブラックや、[Cuフタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物]からなる群から選ばれるシアン着色剤等を用いた場合でも、これら着色剤をトナー粒子中に均一分散することができ、本発明の効果がより発揮されるため好ましい。着色剤は、トナー中の結着樹脂100質量部に対して1～20質量部添加することが好ましい。

#### 【0069】

本発明のトナーに含有される結着樹脂としては、具体的には、スチレンー（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。また、重合法により直接トナー粒子を得る方法においては、結着樹脂を形成するための単量体が用いられる。具体的には、スチレン；o-（m-, p-）メチルスチレン、m-（p-）エチルスチレンなどのスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドなどのエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独で、又は一般的にはポリマーハンドブック第2版III-P139～192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が40～75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75℃を超える場合はトナーの定着点の上昇をもたらす。

#### 【0070】

更に、本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めるために結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることが好ましい。

#### 【0071】

本発明の乾式トナーに用いられる架橋剤のうち2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び上記のジアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

#### 【0072】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。

#### 【0073】

これらの架橋剤は、結着樹脂を構成する重合性単量体100質量部に対して0.01~10質量部であり、好ましくは0.1~5質量部である。

#### 【0074】

本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂等の極性を有する樹脂(以下、「極性樹脂」と称す)を併用することができる。トナー中に極性樹脂を添加することによって、トナー中の着色剤の存在状態、特にトナー粒子内での着色剤の分散性が高まった場合にしばしば発生するトナー粒子表面への着色剤の露出を望ましい状態に制御することが容易となる。

#### 【0075】

例えば、後述する懸濁重合法等により直接トナーを製造する場合には、分散工

程から重合工程に至る重合反応時に上記のような極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向け傾斜性をもって存在するように制御することができる。この時、本発明に係る金属フタロシアニン類や高分子配位子と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー粒子表面への着色剤の露出状態を制御しつつ、トナー粒子内部への着色剤の存在状態を望ましい形態にすることが可能である。特に酸価が  $1 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$  を呈する極性樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0076】

本発明において、極性樹脂の添加量は、結着樹脂 100 質量部に対して  $1 \sim 25$  質量部使用するのが好ましく、より好ましくは  $2 \sim 15$  質量部である。極性樹脂の添加量が 1 質量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、逆に 25 質量部を超えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなるため、何れの場合もトナーに求められる性能をバランス良く発現することができない。

#### 【0077】

また、上記したような極性樹脂はそれぞれ一種類の重合体に限定されるわけではなく、例えば反応性ポリエステル樹脂を同時に二種類以上用いることや、ビニル系重合体を二種類以上用いることが可能であり、さらに全く種類の異なる重合体、例えば反応性の無いポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリルエーテル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタン等様々な重合体を必要に応じて結着樹脂に添加することができる。

#### 【0078】

また、本発明の乾式トナーは、トナー粒子中の着色剤を上記のように選択／配合すると共に、トナー粒子の形状分布を精密に制御することにより、トナー粒子

の円相当個数平均径 ( $\mu\text{m}$ ) を  $2 \sim 10 \mu\text{m}$  と小粒径化しても、帯電特性や転写特性を悪化させることがないので、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパターンの現像での再現性が良好なものとなる。また、トナーの円形度頻度分布における平均円形度を  $0.950 \sim 0.995$ 、好ましくは  $0.965 \sim 0.995$ 、特に好ましくは  $0.975 \sim 0.990$  とすることにより、従来では制御が困難であった小粒径を呈するトナーの帯電特性が大幅に改善されると共に、低電位潜像に対する現像能力も格段に向上する。トナーの平均円形度を上記範囲に制御することは、特にデジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合や中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラーの画像形成の際に非常に有効であり、画像形成装置とのマッチングも良好なものとなる。

#### 【0079】

また、トナーの円形度頻度分布において円形度が  $0.950$  未満のトナー粒子の含有量を  $30$  個数%以下、より好ましくは  $15$  個数%以下にすることで、画像形成における現像効率が十分なレベルとなり画像形成も良好なものとなる。

#### 【0080】

トナー粒子の円相当個数平均径、トナーの平均円形度及び円形度が  $0.950$  未満のトナー粒子の含有量 (個数%) は、重合法を用いてトナー粒子を製造することにより上記範囲に調整することが可能である。

#### 【0081】

本発明におけるトナーの円相当径、円形度及びそれらの頻度分布とは、トナー粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置「FPIA-1000型」(東亜医用電子社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出する。

#### 【0082】

##### 【数1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

#### 【0083】

## 【数 2】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

## 【0084】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さと定義する。

## 【0085】

本発明における円形度はトナーの凹凸の度合いを示す指標であり、トナーが完全な球形の場合に 1.000 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

## 【0086】

本発明において、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を意味する円相当個数平均径 ( $\mu\text{m}$ ) は、粒度分布の分割点  $i$  での粒径 (中心値) を  $d_i$ 、頻度を  $f_i$  とすると次式から算出される。

## 【0087】

## 【数 3】

$$\text{円相当個数平均径 } D1 = \sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n (f_i)$$

## 【0088】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度は、粒度分布の分割点  $i$  での円形度 (中心値) を  $c_i$  とすると、次式から算出される。

## 【0089】

## 【数 4】

$$\text{平均円形度} = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

## 【0090】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水 10 ml を用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキル

ベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を 0.02 g を加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「UH-50 型」（エスエムテ社製）に振動子として 5 mm  $\phi$  のチタン合金チップを装着したものをを用い、5 分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が 40℃以上とならない様に適宜冷却する。

#### 【0091】

トナーの形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が 3000～1 万個/ $\mu$ l となる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を 1000 個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

#### 【0092】

本発明のトナーには、公知のワックス成分を用いることができ、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックス及びそれらの誘導体等が挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコール等のアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸或いはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。これらは単独で、又は 2 種以上を併用して用いることができる。

#### 【0093】

これらの中でも、ポリオレフィン、フィッシャートロプシュ法による炭化水素ワックス、石油系ワックス、高級アルコール、若しくは、高級エステルを使用した場合に、現像性や転写性の改善効果が更に高くなる。なお、これらのワックス成分には、トナーの帯電性に影響を与えない範囲で酸化防止剤が添加されていても良い。また、これらのワックス成分は、結着樹脂 100 質量部に対して 1～30 質量部使用するのが好ましい。

## 【0094】

本発明に用いられるワックス成分の融点は30～120℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは50～110℃に融点を有するワックス成分と80～140℃に融点を有するワックス成分を併用することが好ましい。この時、50～110℃に融点を有するワックス成分が極性ワックスで、且つ80～140℃に融点を有するワックス成分が非極性ワックスであることが着色剤の分散状態を疎外せず、良好な定着状態を生み出すことが出来るので特に好ましい。

## 【0095】

上記の如き熱特性を呈するワックス成分を用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、該ワックス成分による離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保されると共に、従来から知られているワックス成分による現像性、耐ブロッキング性や画像形成装置への悪影響を排除することが出来る。特に、トナーの粒子形状が球形化するに従い、トナーの比表面積は減少していくので、ワックス成分の熱特性と分散状態を制御することは非常に効果的なものとなる。

## 【0096】

本発明に用いられるワックス成分の融点とは、「ASTM D3418-82」に準じて測定されるDSC曲線における主体吸熱ピーク温度を意味し、例えば「DSC-7」（パーキンエルマー社製）により測定される。その際、装置検出部の温度補正にはイリジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはイリジウムの融解熱を用いる。測定に際しては、測定サンプルをアルミニウム製パンに入れたものと、対照用にアルミニウム製パンのみのもの（空パン）をセットし、20～180℃の測定領域を昇温速度10℃/minで昇温した時に得られるDSC曲線の主体吸熱ピーク温度から融点が求められる。なお、ワックス成分のみを測定する場合には、測定時と同一条件で昇温-降温を行って前履歴を取り除いた後に測定を開始する。また、トナー中に含まれた状態のワックス成分を測定する場合には、前履歴を取り除く操作を行わず、そのままの状態で行う。

## 【0097】

本発明の乾式トナーには、公知の荷電制御剤を併用することができ、特に帯電



スピードが速く、且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましく用いられる。更に、重合法により直接トナー粒子を製造する場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が好ましい。具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸などのカルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリークスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。

#### 【0098】

しかしながら、本発明においてトナーへの荷電制御剤の添加は必須ではない。二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帯電を利用することで、また非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いる場合においては、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することで、十分な摩擦帯電量を得ることができるので、トナー粒子中に必ずしもその他の荷電制御剤を含む必要はない。

#### 【0099】

本発明において無機微粉体をトナー粒子に外部添加することは、トナーの現像性、転写性、帯電安定性、流動性及び耐久性向上のために好ましい実施形態である。本発明で用いる無機微粉体としては公知のものが使用可能であるが、特にシリカ、アルミナ、チタニア、或いはその複酸化物の中から選ばれることが好ましい。更には、シリカであることがより好ましい。例えば、係るシリカとしては硅素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたヒュームドシリカと称される所謂乾式シリカ、及びアルコキシドや水ガラス等から製造される所謂湿式シリカの両者が使用可能であるが、シリカ微粉体の表面や内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残渣の少ない乾式シリカの方が好ましい。なお、乾式シリカの製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、本発

明においてはそれらも包含する。

#### 【0100】

本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与える。無機微粉体の添加量はトナー100質量部に対して0.3～8質量部であり、好ましくは0.5～5質量部である。

#### 【0101】

更に、比表面積が $50\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ を呈する無機微粉体と $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以上を呈する無機微粉体を上記範囲で5:95～50:50の質量比率で併用することにより、トナー粒子間に適度な空隙と流動性が付与されるので、トナーの帯電挙動が良好となり、摩擦帯電量や帯電速度の制御効果が増大する。また、着色剤による静電潜像担持体や中間転写体等への汚染や削れに起因する画像不良を未然に防止することができる。更に、トナーに適度な流動性が付与されるので、トナーの均一帯電性が相乗的に良化し、連続で多数枚プリントアウトを繰り返しても上記した優れた効果が維持される。

#### 【0102】

無機微粉体の比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、トナーに適度な流動性を付与することが困難であり、比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、連続プリントアウト時に該無機微粉体がトナー粒子表面に埋め込まれるために、トナーの流動性が低下する場合がある。

#### 【0103】

無機微粉体の添加量が0.3質量部未満の場合には、添加効果が発現されず、8質量部を超えると、トナーの帯電性や定着性に問題を生じるだけでなく、遊離した無機微粉体により画像形成装置とのマッチングが著しく悪化する。

#### 【0104】

また、本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは種

々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。

#### 【0105】

無機微粉体の比表面積の測定には、比表面積測定装置「オートソープ1」（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法により比表面積を算出する。

#### 【0106】

トナーが高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されることが更に好ましい。

#### 【0107】

本発明の乾式トナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばフッ素樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末などの滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤、或いは、例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤としてトナー粒子に少量添加して用いることもできる。

#### 【0108】

本発明のトナーは、キャリアを用いずに一成分系現像剤として使用することができるだけでなく、キャリアと混合して二成分系現像剤としても使用することができる。

#### 【0109】

二成分系現像剤として用いる場合、例えば、トナーと混合させる磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム等より選ばれる元素より、単独又は複合フェライト状態で構成される。この際に使用する磁性キャリアの形状は、球状、扁平、不定形等のものがあり、更に、磁性キャリアの表面状態の微細構造（例えば、表面凹凸性）を適宜に制御したものを用いることもできる。また、表面を樹脂で被覆した樹脂被覆キャリアも好適に用いることができる。使用するキャリアの平均粒径は、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、これらのキャリアとトナーを混合して二

成分系現像剤を調製する場合の現像剤中のトナー濃度は、好ましくは2～15質量%である。

#### 【0110】

(トナーの製造方法)

次いで、本発明のトナーの製造方法の詳細について説明する。

本発明の乾式トナーを製造する方法としては、結着樹脂、着色剤、ワックス成分等を加圧ニーダー等により熔融混練した後、冷却した混練物を所望のトナー粒径に微粉碎し、更に微粉碎物を分級して粒度分布を調整してトナー粒子を得る粉碎法、懸濁重合法やソープフリー重合法に代表される乳化重合法を用いて直接トナー粒子を製造する重合法、ディスク又は多流体ノズルを用いて熔融混練物を空气中に霧化してトナー粒子を製造する方法等、公知の方法を用いることが可能であるが、以下に述べる製造方法を用いることにより、高機能を有する本発明のトナーを高い生産性をもって製造することができる。

#### 【0111】

即ち、本発明のトナーは、中心金属が[Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体と、少なくとも上記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構成単量体として含む重合体又は上記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ0.5～20質量%ずつ構成単量体として含む重合体を混合する際に、該混合後の金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体が呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度が、混合前の吸光度の5倍以上に達するように混合処理するフタロシアニンの前処理工程を含む製造方法により製造されることが好ましい。

#### 【0112】

これまでに述べてきた様に、中心金属が[Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al]からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体(金属フタロシアニン類)と、少なくとも上記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構

成単量体として含む重合体又は上記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系モノマーとを各々0.5～20質量%ずつ構成単量体として含む重合体(高分子配位子)を共存させることにより高分子錯体が形成され、トナー粒子中の着色剤の分散状態等が改善される。

#### 【0113】

本発明者等が鋭意検討したところ、両者(金属フタロシアニン類と高分子配位子)を混合する際に、金属フタロシアニン類がテトラヒドロフラン(以下、「THF」と称す)中で呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度が、混合前の吸光度の5倍以上、好ましくは10倍以上、特に好ましくは20倍以上に達するように混合処理を行う(以下、この処理を「フタロシアニンの前処理工程」と称す。)ことにより、着色剤の分散状態が飛躍的に向上することを知見した。

#### 【0114】

このフタロシアニンの前処理工程により吸光度が増大する現象は、THFに難溶性を示す金属フタロシアニン類に高分子配位子が配位することによって高分子錯体が生成し、THFに可溶化したことを意味しており、言うなれば高分子錯体の形成状況を示している。

#### 【0115】

本発明に用いられる金属フタロシアニン類に、上記構造式(1)～(3)で表される重合性単量体及び/又は該重合性単量体を構成単量体として含む高分子配位子を混合して、該金属フタロシアニン類が呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度が、混合前の吸光度の5倍以上、好ましくは15倍以上、特に好ましくは20倍以上に達する様にフタロシアニンの前処理工程を実施することによって、トナー粒子中における着色剤の分散状況が著しく改善される。また、同時に、トナー粒子全体に均一な帯電性を付与することができるので、トナー性能が飛躍的に向上する。

#### 【0116】

本発明において、フタロシアニンの前処理工程の実施前後での金属フタロシアニン類が呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度変化は、以下の方

法で測定される。

#### 【0117】

即ち、フタロシアニンの前処理工程の実施前後のサンプルを用意し、これを THF で希釈／溶解し、メンブランフィルター（ポアサイズ：0.45  $\mu\text{m}$ ）を用いて濾過する。得られたサンプル濾液の可視吸収スペクトルを分光光度計により測定し、金属フタロシアニン類が呈する最大吸収ピークの吸光度を求める。得られた結果から、フタロシアニンの前処理工程の実施前の吸光度に対する実施後の吸光度の比を算出する。なお、金属フタロシアニン類が呈する最大吸収ピークは、例えば、Zn フタロシアニンの場合、650～700 nm の範囲に現れる。

#### 【0118】

本発明におけるフタロシアニンの前処理工程において、金属フタロシアニン類と構造式（1）～（3）で表される重合性単量体及び／又は該重合性単量体を構成成分とする重合体を混合する方法としては、公知の方法を用いることができる。具体的には、（1）両者をメディア分散機で混合する方法、（2）金属フタロシアニン類を予め微粉碎した後、高速攪拌機等のノンメディア型分散機で混合する方法、等が挙げられる。

#### 【0119】

前者の場合、混合処理時間が短くて済む反面、品種替え等のハンドリング性に問題があるが、後者の場合、非常に簡便に製造することができる。また、通常であれば前者の場合より、処理時間が長くなりがちであるものの、本発明に係る金属フタロシアニン類と上記構造式（1）～（3）で示される重合性単量体及び／又は該重合性単量体を構成単量体として含む重合体を混合することで、高分子分散剤が生成されるので、非常に短時間で処理することができる。

#### 【0120】

後者の場合に用いられる金属フタロシアニン類は、粒径 100 nm 以下に予備粉碎しておくことが好ましく、特に好ましくは粒径 70 nm 以下に予備粉碎しておくことである。

#### 【0121】

フタロシアニンの前処理工程に用いられるノンメディア型分散機としては従来

公知の製造装置を用いることができるが、色替え性やメンテナンス性を考慮すると高速攪拌機が好ましく、例えば、T. K. ホモキサー（特殊機化工業社製）やクレアミックス（エム・テクニックス社製）等が挙げられる。

#### 【0122】

本発明で実施されるフタロシアニンの前処理工程において、上記金属フタロシアニン類と上記構造式（1）～（3）で表される重合性単量体及び／又は該重合性単量体を構成単量体として含む重合体とを分散させる際の分散媒としては、高分子錯体の生成を促進させるようなものが好ましく、より好ましくは該高分子錯体が可溶なものであり、特に好ましくは高分子錯体と高分子配位子が同時に可溶なものが好ましい。また、重合法によりトナー粒子を製造する際には、トナーの結着樹脂を構成する重合性単量体を分散媒として用いることも好ましい。具体的には、スチレン系単量体や（メタ）アクリル酸エステル系単量体等が好ましく用いられる。

#### 【0123】

フタロシアニンの前処理工程で得られた金属フタロシアニン類と上記構造式（1）～（3）で表される重合性単量体及び／又は該重合性単量体を構成単量体として含む高分子配位子のプレ分散体（該プレ分散体中に高分子錯体を含む）には、「分散処理工程」において、結着樹脂を構成する重合性単量体、着色剤及び重合開始剤の他、必要に応じてワックス成分、極性樹脂及び荷電制御剤等のトナー粒子に含有される他の材料が混合され、更に公知の方法により均一分散させることによって、重合性単量体組成物が得られる。即ち、本発明における重合性単量体組成物は、「分散処理工程」において、少なくとも、重合性ビニル系単量体、着色剤、及び本発明に係る金属フタロシアニン類と上記構造式（1）～（3）で示される重合性単量体及び／又は該重合性単量体を構成単量体として含む高分子配位子、更に必要に応じてワックス成分や各種の添加物を溶解、混合分散して調製される。

#### 【0124】

なお、この分散処理工程はフタロシアニンの前処理工程と別々の工程で行われるものであってもよいし、高分子錯体の生成を阻害するものでなければ、上記フ

タロシアニンの前処理工程と同一の工程において、重合性単量体、着色剤及び他のトナー材料を同時に混合分散させる「一括処理工程」によって行われるものであってもよい。

#### 【0125】

本発明の乾式トナーの製造に用いられる重合性単量体組成物を調製する際に用いる重合性ビニル系単量体としては、前記に挙げたような重合性単量体を理論ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $40 \sim 75^\circ\text{C}$  を示すように適宜混合して用いられる。特に、 $T_g$  が高い場合には、フルカラー画像を形成するためのカラートナーを製造した場合において、各色トナーの定着時の混色性が低下し、色再現性に乏しく、更に OHP 画像の透明性が低下するため好ましくない。

#### 【0126】

また、本発明の乾式トナーの製造に用いられる重合開始剤としては、具体的には、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドなどの過酸化物系重合開始剤が用いられる。

#### 【0127】

これらの重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により適宜調整されるが、一般的には、重合性ビニル系単量体 100 質量部に対して 1 ~ 20 質量部が用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10 時間半減期温度を参考に、単独で又は 2 種以上が混合されて使用される。

#### 【0128】

なお、本発明に係る重合性単量体組成物中には、重合度を制御するため、公知の架橋剤、連鎖移動剤、又は重合禁止剤等を添加してもよい。これらの添加剤は前記重合性単量体組成物中に予め添加しておくこともできるし、また必要に応じて、重合反応の途中で適宜に添加することもできる。



## 【0129】

本発明における分散処理工程または一括処理工程で得られた重合性単量体組成物は、「造粒工程」において水系媒体中で油滴状に懸濁されることにより、微粒子状に造粒される。

## 【0130】

本発明のトナーの製造方法において、重合法を用いる際の水系分散媒体を調製する場合に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。具体的には、無機系の分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を用いることができる。

## 【0131】

また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等を用いることができる。

## 【0132】

本発明の乾式トナーの製造方法においては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、特に酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いることが製造面の容易さから好ましく、水系分散媒体を調製する際には、該分散剤が重合性ビニル系単量体100質量部に対して、0.2～2.0質量部となるように使用することが好ましい。また、本発明において、重合性単量体組成物100質量部に対して水300～3000質量部を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

## 【0133】

本発明において、上記したような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合には、市販の分散剤をそのまま用いて分散させてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、水等の液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散剤を得ることができる。

#### 【0134】

上記の如きトナーの製造方法によれば、従来、重合工程の進行と共に生じていた着色剤の再凝集やトナー粒子表面への移行現象が未然に防止され、カーボンブラックの如き顔料の分散不良に起因する発色不良や、摩擦帯電量や摩擦帯電速度の低下が抑制され、しかも画像形成装置とのマッチングに優れたトナーが容易に得られる。

#### 【0135】

本発明の造粒工程において造粒された重合性単量体組成物は、「重合工程」において公知の方法により重合処理することにより、重合体粒子が作製される。さらに、この重合体粒子は、「後処理工程」で公知の方法にて洗浄処理及び乾燥を行うことにより、トナー粒子が得られる。そして、得られたトナー粒子は、「調製工程」で公知の方法により無機微粉体等を添加することにより、本発明のトナーが得られる。

#### 【0136】

##### (画像形成方法)

更に、本発明のトナーが好適に使用される画像形成方法について説明する。

本発明に用いる画像形成方法は、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電した静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電潜像を本発明のトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程と、加熱加圧手段により転写材上のトナー像を加熱加圧定着して転写材に定着画像を形成する定着工程とを有する画

像形成方法である。

【0137】

本発明に用いる画像形成方法において上記加熱加圧手段は、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材を有し、(ii) 回転加熱部材において、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が、転写材の単位面積基準で  $0 \sim 0.025 \text{ mg/cm}^2$  であり、(iii) 上記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

【0138】

即ち、画像形成装置とのマッチングに優れた本発明のトナーは、上述のような、少なくとも帯電工程、潜像形成工程、現像工程、転写工程及び定着工程を有する画像形成方法に好適に用いられるものである。

【0139】

本発明のトナーが用いられる画像形成方法の好適な一例として、複数の画像形成部にて各々異なった色のトナー像を形成し、これらを同一転写材上に順次重ね合わせて転写することで多色画像を形成する画像形成方法について、図1に示すフルカラー画像形成装置の概略的説明図を用いて説明する。

【0140】

フルカラー画像形成装置本体には、第1の画像形成装置ユニットPa、第2の画像形成装置ユニットPb、第3の画像形成装置ユニットPc、及び第4の画像形成装置ユニットPdが併設されており、各々の画像形成装置ユニットで異なった色のトナー像が現像された後、転写材担持体としての転写材搬送ベルト20によって搬送される転写材上に転写され、更に加熱加圧定着されることによってフルカラー画像が得られる。

【0141】

上記画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について、第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0142】

第1の画像形成ユニットPaには、静電潜像担持体として直径24mm $\phi$ の感光体ドラム19aを具備し、感光体ドラム19aは矢印の方向に回転移動する。

【0143】

帯電手段として、直径12mm $\phi$ の一次帯電ローラー16aが感光体ドラム19aの表面に接するように配設されている。一次帯電ローラー16aにより均一に一次帯電された感光体ドラム19aには、露光装置13aより画像信号に応じて照射されるレーザー光14aによって静電潜像が形成される。

【0144】

現像装置17aは、感光体ドラム19aの表面上に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成するための現像手段を有しており、第1色目のトナーと該トナーの薄層を表面に担持した直径18mm $\phi$ の現像ローラー15aがトナーの薄層を介して感光体ドラム19aに接するように配設されており、第1色目のトナー像が現像される。

【0145】

感光体ドラム19a上に現像された第1色目のトナー像は、ベルト状の転写材担持体20によって搬送されてくる転写材Sの表面に転写手段としての転写ブレード11aによって転写される。この転写ブレード11aは、転写材担持体20の裏面に当接して、バイアス印加手段12aによって転写材担持体20上の転写材Sに転写バイアスを印加し得るものである。

【0146】

転写が終了した感光体ドラム19aの表面は、クリーニング装置18aにより転写残余のトナーが除去され、引き続き行われる次の静電潜像形成のために供せられる。

【0147】

本発明に係る画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるトナーの色が異なる第2の画像形成装置ユニットPb、第3の画像形成装置ユニットPc、及び第4の画像形成装置ユニットPdの4つの画像形成装置ユニットを併設して有するものである。例えば、第1の画像形成装置ユニットPaにはイエロートナー、第2の画像形成装置ユニットPbにはマゼ

ントナー、第3の画像形成装置ユニットPcにはシアントナー、更に第4の画像形成装置ユニットPdにはブラックトナーを各々用い、各画像形成装置ユニットの転写部で各色トナー像が転写材上に順次転写される。この際、この工程中にレジストレーションを合わせつつ転写材を移動させ、同一転写材上に各色トナーは重ね合わされ、終了すると分離帯電器21によって転写材担持体20上から転写材Sが分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器23に送られ、ただ一回の定着によって所望のフルカラー画像が得られる。

#### 【0148】

図1において、転写材担持体20は無端のベルト状部材であり、このベルト部材は画像形成の進行に伴い、駆動ローラー80によって矢印の方向に移動する。転写材担持体20の内周囲には、ベルト従動ローラー81、ベルト除電装置82、及びベルトクリーニング装置83が配設され、また、一对のレジストローラー24が転写材ホルダー内の転写材Sを転写材担持体20に搬送するために設けられている。

#### 【0149】

上記のような画像形成装置において、転写手段としては、転写材担持体の裏面に当接する転写ブレードに代えて、ローラー状の転写ローラーを用いたり、コロナ帯電器などの非接触の帯電手段を用いることも可能である。

#### 【0150】

また、転写材を搬送するための搬送手段としては、加工の容易性や耐久性の観点からテトロン繊維のメッシュを用いた搬送ベルトやポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、及びウレタン系樹脂などを主材料とする薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが用いられるが、ドラム式の搬送手段を有する構成としてもよい。

#### 【0151】

上記のような画像形成装置では、各画像形成装置ユニットの転写部において、同一転写材上に各色トナー像を順次転写するため、先に転写されたトナー像が後から転写されてくるトナー像を担持する感光体ドラムと接する。この際、先に転写が完了している転写材上のトナー像を形成するトナー粒子中に不安定な帯電状

態にあるものが存在する場合、続いて転写が行われる感光体ドラムに引き戻される所謂「再転写現象」を生じ、画質低下を招く発端となる。しかしながら、本発明においては、上記のように特定の金属フタロシアニン類及びアミド基を有する特定の重合性単量体を構成単量体として含む高分子配位子を含有するトナーを用いているため、転写材上に担持されるトナーの帯電状態を定着工程に至るまで安定して維持することができ、そのような画像不良の発生を未然に防止することができる。

#### 【0152】

以下、本発明の画像形成方法に適応可能な転写工程及び定着工程について具体的に説明する。

#### 【0153】

転写工程においては、感光体ドラムなどの静電潜像担持体、又は中間転写体が転写材を介して転写手段を当接しながらトナー画像を転写材に静電転写する当接転写方式を用いることが好ましい。転写手段の感光体表面に対する当接圧力としては、線圧  $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 以上であることが好ましく、より好ましくは  $9.8 \sim 490 \text{ N/m}$  ( $10 \sim 500 \text{ g/cm}$ ) である。当接圧力としての線圧が  $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 未満であると、転写材の搬送ズレや転写不良の発生が起りやすくなるため、好ましくない。また、当接圧力が高過ぎる場合には、感光体表面の劣化やトナーの付着を招き、結果として感光体表面のトナー融着を生じるようになる。

#### 【0154】

上記のような当接転写方式による転写手段としては、転写ローラー或いは転写ベルトを有する転写装置が使用される。転写ローラーは、少なくとも芯金と導電性弾性層からなり、導電性弾性層はカーボンなどの導電性微粒子を分散させたウレタンやEPDMなどの体積抵抗が  $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  程度の弾性体が用いられる。

#### 【0155】

一方、本発明に係る静電潜像担持体には、表面に離型性が付与されている感光体が好ましく用いられ、該感光体表面の水に対する接触角は  $85^\circ$  以上、より好

ましくは $90^{\circ}$ 以上である。

#### 【0156】

感光体表面に離型性を付与する手段としては、感光体表面に高分子結着剤を主体として構成される表面層を設け、(1)表面層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、(2)撥水性や親油性を付与するような添加剤を表面層に分散する、(3)高い離型性を有する材料を粉体状にして表面層に分散する方法が挙げられる。具体的には、(1)の例として、樹脂の構造中にフッ素含有基、或いはシリコン含有基を導入する方法、(2)の例として、添加剤として界面活性剤等を用いる方法、(3)の例として、フッ素原子を含む化合物、即ち、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等を用いる方法が挙げられる。

#### 【0157】

これにより、感光体表面に離型性が付与され、転写残余のトナーを低減させたり、多数枚プリントアウト時の感光体表面の汚染を抑制することが可能となる。

#### 【0158】

他方、中間転写体には、支持部材の表面に、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素、又は酸化チタンをニトリルブタジエンラバー等に分散させた弾性層を有するドラム状やベルト状のものが好ましく、該弾性層は「JIS K-6301」による硬度が $10 \sim 50$ 度の範囲にある場合、良好な転写性と静電潜像担持体との物理的なマッチングを良好なものとする。

#### 【0159】

一般に、上記のような当接転写方式において、転写性や耐久性等を良好なものとするために、静電潜像担持体、中間転写体及び接触転写部材の表面に有機材料からなる所望の物理特性を有する表面層を形成することが好ましいものの、例えば、着色剤の再凝集等を生じているトナーを用いると、無機材料を用いた場合よりもトナー粒子との親和性を有するため、上述したような問題点を生じ易いという技術課題を有している。しかしながら本発明のトナーは上述のようにトナー粒子中で着色剤が均一分散しているため、転写残余のトナーによる画像不良の発生を防止することができる。従って、このような有機材料を含む部材感光体、中間

転写体及び接触転写部材を用いた当接転写方式を用いた画像形成方法に用いることで、本発明の効果がより一層発揮される。

#### 【0 1 6 0】

本発明に用いる画像形成方法において「加熱加圧手段」とは、転写材上のトナー画像を加熱加圧定着して定着画像を形成するものであり、前記加熱加圧手段は、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と、該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材とを有し、(ii) 回転加熱部材において、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が、転写材の単位面積基準で  $0 \sim 0.025 \text{ mg/cm}^2$  であり、(iii) 上記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

#### 【0 1 6 1】

加熱定着手段の一部を構成する「回転加熱部材」とは、転写材上のトナー画像を定着するための熱を付与するためのものであって、後述する (I) 熱ローラー方式の加熱加圧手段に用いられ、トナー画像に熱を付与するための加熱体を内部に有する円筒状部材；(II) フィルム方式の加熱加圧手段に用いられ、トナー画像に熱を付与するための支持体に固定支持させた加熱体を内部に有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム状部材；(III) 電磁誘導方式の加熱加圧手段に用いられ、内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱することによってトナー画像に熱を付与するための発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム状部材、等である。

#### 【0 1 6 2】

また、「回転加圧部材」とは、前記回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成し、該ニップ部で転写材を挟持搬送しながら転写材上のトナー画像を加熱加圧するものである。

#### 【0 1 6 3】

本発明の画像形成方法において、回転加熱部材において転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量は転写材の単位面積基準で  $0 \sim 0.025 \text{ mg/cm}^2$  であり、より好ましくは、オフセット防止用液体



が全く塗布されない状態に設定される。これによって上述のようなオフセット防止用液体に起因する問題点を未然に解決することができると共に、上記本発明のトナーを用いることで上記加熱加圧手段の性能を長期にわたって維持し、優れた定着画像を得ることが可能となる。

#### 【0164】

オフセット防止用液体の消費量の測定には、対象となる加熱加圧手段の最大通紙域に対応した一般事務用再生紙（再生パルプの配合率 $\geq 70\%$ ）を用い、該再生紙を100枚分通紙した際に消費されるオフセット防止用液体の質量（mg）を、用いた再生紙の総面積（ $\text{cm}^2$ ）で除した値（ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ）をもって定義される。

#### 【0165】

本発明に係るオフセット防止用液体としては、 $-15\sim 300^\circ\text{C}$ 近くまで液状を保ち、離型性に優れるものが用いられる。具体的には、ジメチルシリコーンオイルやメチル基の一部分を他の置換基に置き換えた変性シリコーン、及びこれらを混合したものや界面活性剤を少量添加したもの等が挙げられ、 $100\sim 10000\text{cSt}$ のものが好ましく用いられる。

#### 【0166】

上記オフセット防止用液体の定着ローラーへの塗布方法としては、従来公知の方法が用いられ、塗布フェルト、フェルトパット、フェルトローラー、ウェブ、ポアフロンロッド等に染み込ませて塗布する方法やオイルパン、汲み上げローラー等により直接塗布する方法が挙げられる。

#### 【0167】

本発明の画像形成方法に用いられる好適な加熱加圧手段を添付図面を参照しながら説明する。

#### 【0168】

図2は、加熱体を内部に有する円筒状の加熱ローラーを回転加熱部材とし、該加熱ローラーの表面に、定着残余のトナーを除去するためのクリーニング部材と転写材の巻き付き防止用の分離部材が配設されていない、熱ローラー方式の加熱加圧手段の一例の概略図である。

**【0 1 6 9】**

ヒーター 2 5 a などの加熱体を内部に有する円筒状の加熱ローラー 2 5 からなる回転加熱部材と、回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラー 2 6 とは、相互圧接してニップ部を形成し、作動時にはそれぞれ矢印の方向に回転する。

**【0 1 7 0】**

未定着トナー T をトナー画像として担持した被加熱材としての転写材 S は、搬送ベルト 2 0 によって図面右方（上流側）より搬送され、加熱ローラー 2 5 と加圧ローラー 2 6 とのニップ部で転写材 S を挟持搬送しながら加熱加圧することによって、転写材 S 上に定着画像を形成し、図面左方（下流側）に排出される。

**【0 1 7 1】**

本発明に係る加熱加圧手段に用いられる加熱ローラー 2 5 には、例えば、厚み 2 . 5 mm 程度のアルミニウムのパイプを芯金とし、この外周面に厚み 2 0 0 ~ 5 0 0  $\mu$  m のシリコンゴム、或いはテフロン（登録商標）等のフッ素樹脂をコーティングしたもの等が用いられる。

**【0 1 7 2】**

また、加圧ローラー 2 6 としては、例えば直径 1 0 mm の S U S のパイプを芯金とし、その外周面にシリコンゴムを厚み 3 mm 程度で被覆したものが用いられる。

**【0 1 7 3】**

加熱ローラー 2 5 の内部に設けられたヒーター 2 5 a には、ハロゲンランプなどの管状発熱ヒーターが用いられ、所定の電圧が印加されることによって発熱し、その輻射熱によって加熱ローラー 2 5 が加熱される。この際、加熱ローラー 2 5 やそれに圧接する加圧ローラー 2 6 は比較的緩やかに加熱されていくものの、一般にそれらの熱容量は大きいため、長時間にわたって加熱される場合が多く、加熱ローラー 2 5 や加圧ローラー 2 6 は熱劣化を受け易い。特に、再生紙を使用したり、オフセット防止用液体の塗布量が少ない場合には、加熱ローラー 2 5 や加圧ローラー 2 6 に傷や削れが発生し易いので、熱劣化が促進され、ローラー表面の離型性の低下に起因する問題を生じる。しかし、前述の本発明のトナーを用いることによって上記したような加熱加圧手段に対する負荷が軽減され、長期に

わたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

【0174】

図3(a)は、支持体に固定支持させた加熱体を内部に有し、該加熱体に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムを回転加熱部材とし、該エンドレスフィルムを介してトナー画像を加熱加圧するフィルム方式の加熱加圧手段の一例の分解斜視図であり、図3(b)は、上記加熱加圧手段の要部の拡大横断面図である。

【0175】

支持体に固定支持させた加熱体31を内部に有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム32からなる回転加熱部材と、耐熱性エンドレスフィルム32を介して回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラー33とは、相互圧接してニップ部を形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像を担持した被加熱体としての転写材を耐熱性エンドレスフィルム32に密着させて加熱体31に圧接し、耐熱性エンドレスフィルム32と共に移動駆動させる。

【0176】

固定支持された低熱容量線状加熱体31は、ヒーター基板31a、通電発熱抵抗体（発熱体）31b、表面保護層31c及び検温素子31d等よりなる。

【0177】

ヒーター基板31aには、耐熱性、絶縁性、低熱容量及び高熱伝導性を呈する部材が好ましく、例えば、厚み1mm、幅10mmで、長さ240mmのアルミナ基板である。

【0178】

発熱体31bは、ヒーター基板31aの下面（フィルム32との対面側）の略中央部に長手に沿って、例えば、Ag-Pd（銀パラジウム）、 $Ta_2N$ 、 $RuO_2$ 等の電気抵抗材料を厚み約 $10\mu m$ 、幅1～3mmの線状又は細帯状にスクリーン印刷等により塗工し、その上に表面保護層31cとして耐熱ガラス約 $10\mu m$ をコートしたものである。

【0179】

検温素子31dは、例えば、ヒーター基板31aの上面（発熱体31bを設け

た面とは反対側面)の略中央部にスクリーン印刷等により塗工して具備させたPt膜等の低熱容量の測温抵抗体である。なお、低熱容量のサーミスタ等による代用も可能である。

#### 【0180】

加熱体31は、発熱体31bに対して画像形成スタート信号により所定のタイミングにて通電することで発熱体31bを略全長にわたって発熱させる。

#### 【0181】

通電はAC100Vであり、検温素子31cの検知温度に応じてトライアックを含む通電制御回路(不図示)により通電する位相角を制御することにより供給電力を制御している。

#### 【0182】

加熱体31は、ヒーター基板31a、発熱体31b及び表面保護層31cの熱容量が小さいので、発熱体31bへの通電によって加熱体31の表面が所望の定着温度まで急速に温度上昇したり、未使用時には室温付近まで急冷するため、耐熱性エンドレスフィルム32や回転加圧部材としての加圧ローラー33に与える熱衝撃は大きく、離型性のものとなっているが、前述した本発明のトナーを用いることによって上記の如き加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

#### 【0183】

回転加熱部材と回転加圧部材との間に位置する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム32には、耐熱性、強度確保、耐久性及び低熱容量の観点から、厚さ20～100 $\mu$ mの単層、或いは複合層からなる耐熱性シートであることが好ましく、例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルサルホン(PES)、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリパラバン酸(PPA)、或いは複合層フィルム、例えば、厚さ20 $\mu$ mのポリイミドフィルムの少なくともトナー画像当接面側に4フッ化エチレン樹脂(PTFE)、PAF、FEP等のフッ素樹脂やシリコン樹脂等、更にはそれにカーボンブラック、グラファイト、導電性ウイスカ等の導電材を添加した離型性コート層を厚み10 $\mu$

mに施したものの等が好ましい。

#### 【0184】

また、回転加圧部材である加圧ローラー33は、上記耐熱性エンドレスフィルム32を移動駆動させるための駆動ローラーを兼ねているので、トナー等に対する離型性に優れるだけでなく、耐熱性エンドレスフィルム32との密着性を有することが好ましく、例えば、シリコンゴム等のゴム弾性体が用いられる。上述したように加圧ローラー33に加わる熱衝撃は大きく、長期使用による加圧ローラー33の表面劣化は上記の如き加熱加圧手段の駆動機能そのものにも影響を及ぼすが、後述するトナーを用いることによって上記したような加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

#### 【0185】

また、図4は内部に磁界発生手段を有し、該磁界発生手段の作用で電磁誘導発熱する発熱層を有する円筒状の耐熱性エンドレスフィルムからなる回転加熱部材を有する電磁誘導方式の加熱加圧手段の一例の模式図である。

#### 【0186】

この加熱加圧手段は、内部に、励磁コイル40、励磁コイル40が巻き付けられるコイル芯材（磁性体）42、及び励磁コイル40を支持しながら耐熱性エンドレスフィルム47の走行をガイドする滑板43からなる磁界発生手段を有し、該磁界発生手段に圧接されながら移動駆動する円筒状の耐熱性エンドレスフィルム47からなる回転加熱部材と、耐熱性エンドレスフィルム47を介して回転加圧部材としての円筒状の加圧ローラー48とを有する。耐熱性エンドレスフィルム47と加圧ローラー48とは相互圧接してニップ部Nを形成すると共に、作動時には矢印の方向に回転し、トナー画像Tを担持した被加熱体としての転写材Pを耐熱性エンドレスフィルム47に密着させて磁界発生手段に圧接し、耐熱性エンドレスフィルム47と共に移動駆動させる。

#### 【0187】

この時、上記磁界発生手段によって発生する磁界は、励磁回路（不図示）から10～500kHzの周波数の交番電流が印加されることによって励磁コイル40の周囲に矢印で示した磁束Hが生成と消滅を繰り返す。この変動する磁界中を

移動する耐熱性エンドレスフィルム 47 中の導電層（誘導磁性材）47b には、電磁誘導によってその磁界の変化を少なくするように矢印で示したような渦電流 A が発生する。この渦電流は導電層の表皮抵抗によってジュール熱に変換され、結果的に耐熱性エンドレスフィルム 47 中の導電層が発熱層となる。このように耐熱性エンドレスフィルム 47 の表層近くが直接発熱するので、フィルム基層の熱伝導率、熱容量、及び耐熱性エンドレスフィルムの厚さにも依存しない急速加熱が実現できる。

#### 【0188】

トナー画像 T を担持した被加熱体としての転写材 P は、耐熱性エンドレスフィルム 47 に密着してニップ部 N を通過することによって、転写材 P 上に定着画像を得ることができる。

#### 【0189】

本発明に係る加熱加圧手段に用いられる円筒状の耐熱性エンドレスフィルム 47 は、少なくともフィルム基層 47a、導電層 47b、及び表面層 47c の 3 層からなるものが好ましく用いられ、例えば、厚み 10～100  $\mu\text{m}$  のポリイミド等の耐熱性樹脂をフィルム基層 47a とし、その基層 47a の外周面上（被加熱体圧接面側）に導電層 47b を、例えば Ni、Cu、Cr 等の金属を厚み 1.100  $\mu\text{m}$  でメッキ等の処理によって形成している。更にその導電層 47b の自由面に、例えば、PFA や PTFE 等のトナー離型の良好な耐熱性樹脂を混合、又は単独で被覆して表面層 47c を形成したものである。また、フィルム基層 47a に導電層の役割を持たせ 2 層構成としてもよい。

#### 【0190】

コイル芯材 42 は、例えば、フェライトパーマロイ等の高透磁率で残留磁束密度の低いもので形成されている。残留磁束密度の低い材質をコイル芯材 42 に用いることで、芯材自身に発生する過電流を抑制することができるので、コイル芯材 42 からの発熱がなくなり効率が上がる。また、高透磁率の材質を用いることによって、コイル芯材 42 が磁束 H の通り道になり、外部への磁束漏れを可能な限り抑えることができる。

#### 【0191】

励磁コイル 40 は、導線（電線）として一本ずつが各々絶縁被覆された銅製の細線を複数本束ねたもの（束線）を用い、これを複数回巻いたもので構成される。また、励磁コイルパターンをガラス入りエポキシ樹脂（汎用電気基板）やセラミック等の非磁性体の基板平面上に多層印刷したシートコイル基板を用いてもよい。

#### 【0192】

滑板 43 は、液晶ポリマーやフェノール等の耐熱樹脂で構成され、耐熱性エンドレスフィルム 47 との対向面には耐熱性エンドレスフィルム 47 との摩擦抵抗を減少させるために、例えば、PFA や PTFE 等の樹脂コート、もしくは滑りに富むガラスコートが施されている。

#### 【0193】

加圧ローラー 48 は、芯金の周囲にシリコンゴムやフッ素ゴム等を巻いて構成される。この加圧ローラー 48 は、軸受手段と付勢手段（いずれも不図示）により所定の押圧力 F をもって耐熱性エンドレスフィルム 47 を介して滑板 43 の下面に圧接させて配設しており、滑板 43 との間に耐熱性エンドレスフィルム 47 を挟持しながらニップ部 N を形成する。

#### 【0194】

ニップ部 N では、磁界発生手段によって発生する磁界が集中しているため、電磁誘導発熱によって耐熱性エンドレスフィルム 47 の表層付近が急速に直接発熱する。この結果、耐熱性エンドレスフィルム 47 の表面や加圧ローラー 48 には大きな熱衝撃が与えられ、トナー等に対する離型性や耐熱性エンドレスフィルム 47 との密着性が低下することになるが、上記本発明のトナーを用いることによって上述のような加熱加圧手段に対する負荷を軽減し、長期にわたって優れた定着画像を得ることが可能となる。

#### 【0195】

本発明の実施態様の例を以下に列挙する。

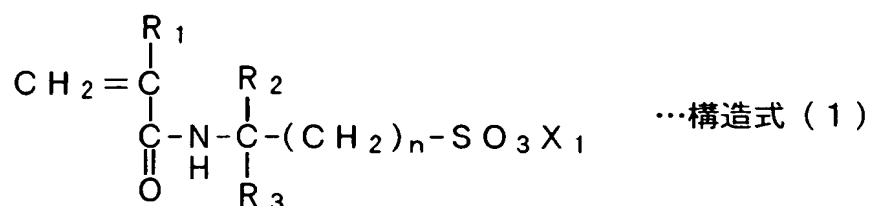
#### 【0196】

(1) 少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が [Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロ

シアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構成単量体として含む重合体又は下記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ0.5～20質量%ずつ構成単量体として含む重合体を含有することを特徴とする乾式トナー。

【0197】

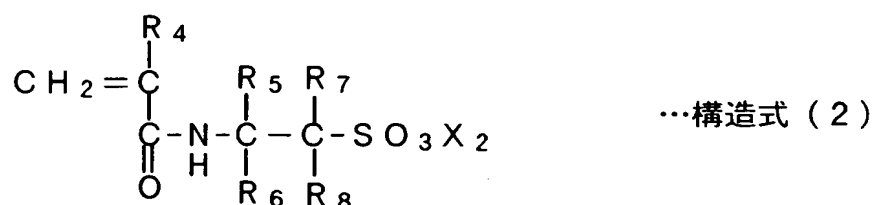
【化13】



[構造式(1)において、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、 $\text{X}_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、 $n$ は1～10の整数を示す。]

【0198】

【化14】

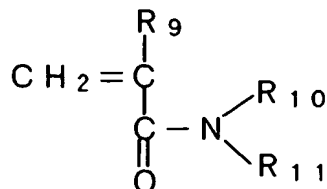


[構造式(2)において、 $\text{R}_4$ は水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}_5\sim\text{R}_8$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、 $\text{R}_5\sim\text{R}_8$ のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。 $\text{X}_2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。]

【0199】



## 【化15】



…構造式(3)

[構造式(3)において、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。]

## 【0200】

(2) 前記着色剤が粒子径50nm以下のカーボンブラックであることを特徴とする(1)の乾式トナー。

## 【0201】

(3) 着色剤がCuフタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、及び塩基染料レーキ化合物からなる群から選ばれるシアン着色剤であることを特徴とする(1)の乾式トナー。

## 【0202】

(4) ワックス成分を更に含有し、該ワックス成分は融点が50～110℃であるワックスと融点が80～140℃であるワックスとを含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかの乾式トナー。

## 【0203】

(5) フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径－円形度スキャッタグラムにおいて、円相当個数平均径(μm)が2～10μmであり、平均円形度が0.950～0.995であり、且つ円形度が0.950未満の粒子の含有量が30個数%以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかの乾式トナー。

## 【0204】

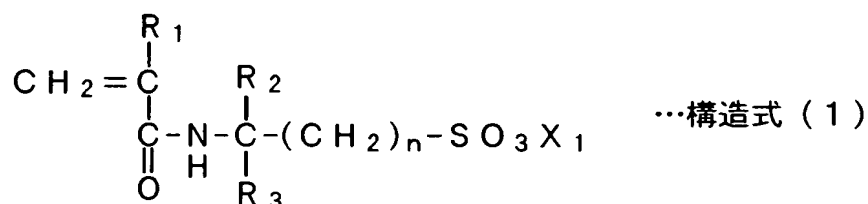
(6) 少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が[Cr、Fe、Co、Ni

、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式(1)又は(2)で表される重合性単量体0.5～20質量%を構成単量体として含む重合体又は下記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ0.5～20質量%ずつ構成単量体として含む重合体を含む乾式トナーの製造方法であって、

前記金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体と前記重合体とを混合する工程であって、該混合後の前記金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体が呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度が、混合前の吸光度の5倍以上に達するように混合するフタロシアニンの前処理工程を含むことを特徴とする乾式トナーの製造方法。

【0205】

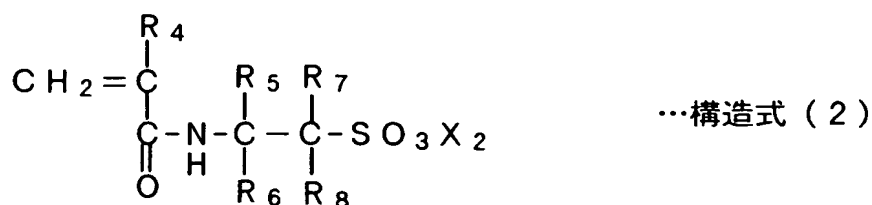
【化16】



[構造式(1)において、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、X<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、nは1～10の整数を示す。]

【0206】

【化17】



[構造式(2)において、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>はそれ

ぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、 $R_5 \sim R_8$ のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。 $X_2$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。]

【0207】

【化18】



[構造式(3)において、 $R_9$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、 $R_{10}$ と $R_{11}$ は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つ $C_4 \sim C_{20}$ の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。]

【0208】

(7) 前記フタロシアニンの前処理工程が、少なくともビニル系重合性単量体の存在下で行われ、該フタロシアニンの前処理工程後に得られた調製物中のビニル系重合性単量体を重合させる重合工程を更に有することを特徴とする(6)の乾式トナーの製造方法。

【0209】

(8) 前記ビニル系重合性単量体存在下で行われるフタロシアニンの前処理工程において、粒子径が $50 \sim 200 \text{ nm}$ の金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体を用い、ノンメディア型分散機のみによって前記混合処理を行うことを特徴とする(7)の乾式トナーの製造方法。

【0210】

(9) 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電した静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電潜像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静

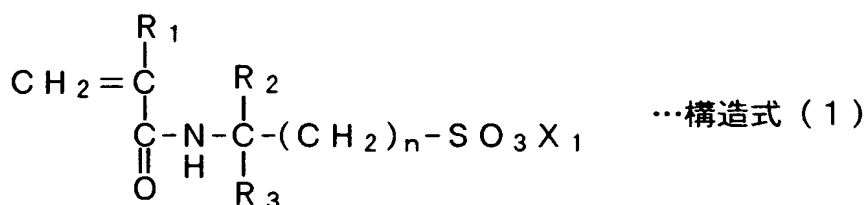
電潜像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程と、加熱加圧手段により転写材上のトナー像を加熱加圧定着して転写材に定着画像を形成する定着工程とを有する画像形成方法であり、

前記加熱加圧手段は、(i) 少なくとも加熱体を有する回転加熱部材と該回転加熱部材と相互圧接してニップ部を形成する回転加圧部材とを有し、(ii) 回転加熱部材において、転写材上のトナー画像との接触面に塗布されるオフセット防止用液体の消費量が、転写材の単位面積基準で  $0 \sim 0.025 \text{ mg/cm}^2$  であり、(iii) 前記ニップ部で転写材を挟持搬送しながら、前記回転加熱部材と回転加圧部材によって転写材上のトナー画像を加熱加圧するものであって、

前記トナーが、少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が [Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式(1)若しくは(2)で表される重合性単量体  $0.5 \sim 20$  質量%を構成単量体として含む重合体又は下記構造式(3)で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ  $0.5 \sim 20$  質量%ずつ構成単量体として含む重合体を含有する乾式トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0211】

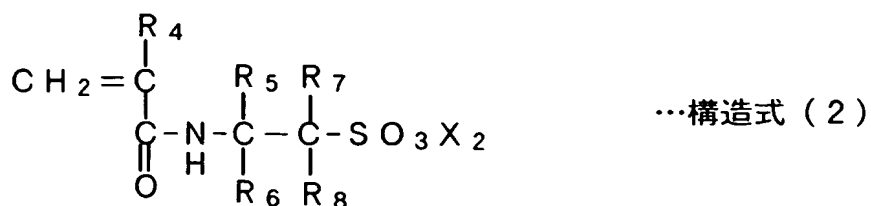
【化19】



[構造式(1)において、 $\text{R}_1$ は水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、 $\text{X}_1$ は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、 $n$ は $1 \sim 10$ の整数を示す。]

【0212】

## 【化20】



〔構造式(2)において、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。X<sub>2</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示す。〕

## 【0213】

## 【化21】



〔構造式(3)において、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。〕

## 【0214】

(10) 前記転写材が、再生パルプの配合率が70質量%を超える再生紙であることを特徴とする(9)の画像形成方法。

## 【0215】

(11) 前記トナーが(2)～(5)のいずれかの乾式トナーであることを特徴とする(9)又は(10)の画像形成方法。

## 【0216】

## 【実施例】

以下、本発明を具体的製造例、及び実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

### 【0217】

実施例及び比較例で高分子配位子等として使用される重合体の具体例を表1にまとめて示す。

### 【0218】

【表1】

重合体 No.	内容	T <sub>g</sub>
R-1-1	AMP S (1質量%) を構成成分として含有する S t - 2 E H A 共重合体	60°C
R-1-2	AMP S (5質量%) を構成成分として含有する S t - 2 E H A 共重合体	60°C
R-1-3	AMP S (10質量%) を構成成分として含有する S t - 2 E H A 共重合体	65°C
R-1-4	AMP S (18質量%) を構成成分として含有する S t - 2 E H A 共重合体	67°C
R-2	AMP E S (5質量%) を構成成分として含有する S t - B A 共重合体	70°C
R-3	BMAM (10質量%) を構成成分として含有する S t - MB 共重合体	80°C
r-1	BMAM (0.3質量%) を構成成分として含有する S t - MB 共重合体	70°C
r-2	BMAM (25質量%) を構成成分として含有する S t - MB 共重合体	75°C

※表中の略号は以下の通り。

- ・ AMP S ; 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸  
(上記構造式(1)に含まれる重合性単量体)
- ・ AMP E S ; 2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸  
(上記構造式(2)に含まれる重合性単量体)
- ・ BMAM ; N-ブトキシメチルアクリルアミド  
(上記構造式(3)に含まれる重合性単量体)
- ・ S t ; スチレン
- ・ 2 E H A ; 2-エチルヘキシルアクリレート
- ・ B A ; n-ブチルアクリレート
- ・ MB ; マレイン酸モノブチル

### 【0219】

〈トナーの製造例1〉

(フタロシアニンの前処理工程)

下記成分からなる混合物をメディア型分散機「アトライター、ビーズ径=5 mmφ」(三井鉱山社製)を用いて2時間分散し、プレ分散体(1)を調製した。

- |                         |          |
|-------------------------|----------|
| ・ スチレン                  | 83質量部    |
| ・ n-ブチルアクリレート           | 17質量部    |
| ・ ジビニルベンゼン              | 0.1質量部   |
| ・ Znフタロシアニン (粒径=200 nm) | 0.075質量部 |

・重合体「R-1-3」

1. 5 質量部

【0220】

得られたプレ分散体 (1) 中から固形分を除去した後に測定される Zn フタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの 30 倍に増加していた。

【0221】

(分散処理工程)

上記プレ分散体 (1) 中に着色剤としてカーボンブラック (粒径 = 35 nm) 7. 5 質量部を投入し、更に 3 時間分散させた。得られた着色剤分散物 (1) をバーコーター (No. 5) を用いて展色紙「スーパーアート紙 (金藤)」(セイブンドー社製) 上に塗布し、乾燥後、その塗膜面のグロスを光沢計「PG-3D、光学センサー; 75° - 75°」(日本電色工業社製) により計測したところ 120 であり、非常に良好なカーボンブラック分散性を示した。

【0222】

得られた着色剤分散物 (1) を 60℃ に加温し、そこにワックス成分としてエステルワックス (極性ワックス、融点 = 60℃) 7 質量部とパラフィンワックス (非極性ワックス、融点 = 110℃) 5 質量部、及び極性樹脂としてポリエステル樹脂 ( $T_g = 70^\circ\text{C}$ 、ピーク分子量 = 7000、酸価 = 30 mg KOH/g) 5 質量部を混合溶解し、重合性単量体組成物 (1) を調製した。

【0223】

(造粒工程)

高速攪拌装置クレアミックス (エム・テクニク社製) を具備した反応容器中に、イオン交換水 700 質量部と 0. 1 mol/リットル  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 800 質量部を投入し、高速攪拌装置の回転数を 15000 rpm に設定し、60℃ に加温した。ここに 1. 0 mol/リットル  $\text{CaCl}_2$  水溶液 70 質量部を添加し、微小な難水溶性分散安定剤  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を含む水系分散媒体を調製した。

【0224】

次いで、該水系分散媒体中に 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニ

トリル) 5 質量部を追加添加した重合性単量体組成物 (1) を投入し、内温 60℃のN<sub>2</sub>雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を 15000 rpm に維持しつつ、10 分間攪拌し、該重合性単量体組成物を水系媒体中に油滴状に懸濁させ、造粒した。

#### 【0225】

##### (重合工程)

その後、攪拌装置をパドル攪拌羽根を具備したものに換え、100 rpm で攪拌しながら同温度に 5 時間保持した後、80℃に昇温し、重合性ビニル系単量体の重合転化率がほぼ 100% になったところで重合反応を完了した。

#### 【0226】

##### (後処理工程)

重合終了後、加熱減圧下で重合体粒子中に残存する揮発成分を留去し、次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解させた。更に水洗浄を数回繰り返した後、乾燥処理を行い、重合体粒子 (A) を得た。

#### 【0227】

##### (調製工程)

上記重合体粒子 (A) 100 質量部にシリコンオイル処理疎水性シリカ微粉体 (BET; 200 m<sup>2</sup>/g) 1 質量部とシリコンオイル処理酸化チタン微粉体 (BET; 45 m<sup>2</sup>/g) 0.5 質量部をヘンシェルミキサー (三井金属社製) を用いて乾式混合して、ブラックトナー (A) を得た。

#### 【0228】

該ブラックトナー (A) の円相当個数平均径 D<sub>1</sub> は 4.6 μm であり、円形度頻度分布における平均円形度は 0.987 で、円形度 0.950 未満のトナー粒子数は 2.7 個数% であった。

#### 【0229】

##### 〈トナーの製造例 2〉

##### (前処理と分散処理の一括処理工程)

下記成分からなる混合物をアトライター (三井金属社製) を用いて 3 時間分散し、着色剤分散物 (2) を一括調製した。即ち、本製造例では、「トナーの製造



例 1」における前処理工程と分散処理工程を一括した処理工程によって着色剤分散物（2）を調製した。

- ・ スチレン 8 3 質量部
- ・ n-ブチルアクリレート 1 7 質量部
- ・ ジビニルベンゼン 0. 1 質量部
- ・ 「トナーの製造例 1」で用いたカーボンブラック 7. 5 質量部
- ・ 「トナーの製造例 1」で用いた Zn フタロシアニン 0. 0 7 5 質量部
- ・ 重合体「R-1-3」 1. 5 質量部

#### 【0 2 3 0】

得られた着色剤分散物（2）中から固形分を除去した後に測定される Zn フタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの 2. 7 倍に増加しており、該着色剤分散物（2）の塗膜面のグロス値は 1 2 0 で、良好なカーボンブラック分散性を示した。

#### 【0 2 3 1】

得られた着色剤分散物（2）を用いた以外は、上記「トナーの製造例 1」と同様の方法を用いて重合体粒子（B）を製造した後、ブラックトナー（B）を得た。

#### 【0 2 3 2】

＜トナーの製造例 3＞

前処理と分散処理の一括工程において、アトライターの代わりにノンメディア型的高速攪拌機である T. K. ホモディスパー（特殊機化社製）を用いて 3 0 0 0 r p m で 1 時間の攪拌処理を行った以外は、「トナーの製造例 2」と同様にして着色剤分散物（3）を一括調製した。

#### 【0 2 3 3】

得られた着色剤分散物（3）中から固形分を除去した後に測定される Zn フタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの 3 倍で、該着色剤分散物（3）の塗膜面のグロス値は 5 0 であった。

#### 【0 2 3 4】

得られた着色剤分散物 (3) を用いた以外は、上記「トナーの製造例 2」と同様の方法を用いて重合体粒子 (C) を製造した後、ブラックトナー (C) を得た。

#### 【0235】

##### 〈トナーの製造例 4〉

「トナーの製造例 1」で用いた Zn フタロシアニン (粒径 = 200 nm) の代わりに粒径 50 nm の Zn フタロシアニンを用いた以外は、上記「トナーの製造例 3」と同様の方法を用いて着色剤分散物 (4) を一括調製した。

#### 【0236】

得られた着色剤分散物 (4) 中から固形分を除去した後に測定される Zn フタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの 2.7 倍で、該着色剤分散物 (4) の塗膜面のグロス値は 110 であり、良好なカーボンブラック分散性を示した。

#### 【0237】

一方、着色剤分散物 (4) 製造後の製造装置は、清掃作業が非常に容易な状態であり、迅速な品種替えが可能であった。

#### 【0238】

得られた分散物 (4) を用いた以外は、上記「トナーの製造例 3」と同様の方法を用いて重合体粒子 (D) を製造した後、ブラックトナー (D) を得た。

#### 【0239】

##### 〈トナーの製造例 5～9〉

Zn フタロシアニン及び高分子配位子として使用される重合体の種類及び添加量を各々表 2 に示すように変更した以外は、前記「トナーの製造例 4」と同様の方法を用いて着色剤分散物 (5)～(9) を調製した。得られた各着色剤分散物より重合体粒子 (E)～(I) を製造し、ブラックトナー (E)～(I) を得た。

#### 【0240】

##### 〈比較用トナーの製造例 1〉

Zn フタロシアニンの添加量を 0.2 質量部とし、高分子配位子として使用さ

れる重合体に「r-1」10質量部を用いた以外は、前記「トナーの製造例4」と同様の方法を用いて比較用着色剤分散物(1)を調製した後、比較用重合体粒子(a)を製造し、比較用ブラックトナー(a)を得た。

#### 【0241】

得られた比較用着色剤分散物(1)中から固形分を除去した後に測定されるZnフタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの1.5倍で、該比較用分散物(1)の塗膜面のグロス値は20であり、Znフタロシアニンと高分子配位子として使用した重合体「r-1」の添加効果が十分に発揮されていなかった。

#### 【0242】

##### 〈比較用トナーの製造例2〉

高分子配位子として使用される重合体に「r-2」1質量部を用いた以外は、前記「トナーの製造例4」と同様の方法を用いて比較用着色剤分散物(2)を調製した後、比較用重合体粒子(b)を製造し、比較用ブラックトナー(b)を得た。

#### 【0243】

該比較用ブラックトナー(b)の円相当個数平均径D<sub>1</sub>は4.4μmであり、円形度頻度分布における平均円形度は0.947で、円形度0.950未満のトナー粒子数は32個数%であり、高分子配位子として使用した重合体「r-2」がトナーの粒子形成に悪影響を及ぼした。

#### 【0244】

##### 〈比較用トナーの製造例3〉

下記成分からなる混合物をアトライター(三井金属社製)を用いて3時間分散し、比較用着色剤分散物(3)を調製した。

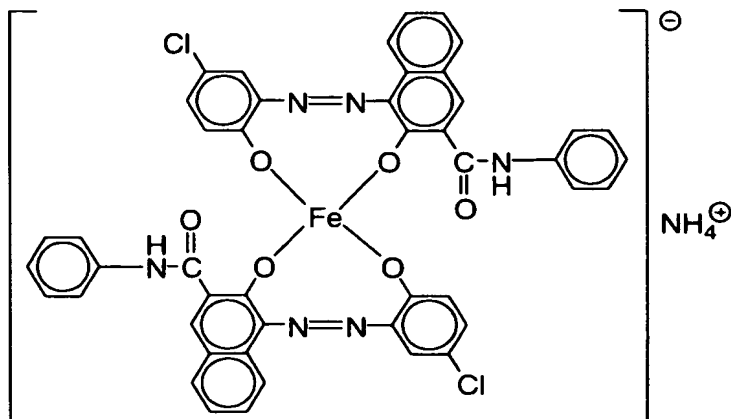
・スチレン	83質量部
・n-ブチルアクリレート	17質量部
・ジビニルベンゼン	0.1質量部
・「トナーの製造例1」で用いたカーボンブラック	7.5質量部
・下記構造式(7)で表されるアゾ系Fe化合物	0.25質量部

・ ジー t e r t -ブチルサリチル酸 A l 化合物

0.5 質量部

【0245】

【化22】



構造式 (7)

【0246】

得られた比較用着色剤分散物 (3) を 60℃ に加温し、そこに「トナーの製造例 1」で用いたエステルワックス 12 質量部とポリエステル樹脂 5 質量部を混合溶解した以外は、前記「トナーの製造例 1」と同様の方法を用いて比較用重合性単量体組成物 (3) を調製した後、比較用重合体粒子 (c) を製造し、比較用ブラックトナー (c) を得た。

【0247】

得られた比較用着色剤分散物 (3) の塗膜面のグロスは 30 であり、カーボンブラックの分散性は乏しいものであった。

【0248】

〈比較用トナーの製造例 4〉

下記成分からなる混合物をサンドグライNDER (五十嵐機械製造社製) を用いて 3 時間分散し、比較用着色剤分散物 (4) を調製した。

- |                           |         |
|---------------------------|---------|
| ・ スチレン                    | 83 質量部  |
| ・ n-ブチルアクリレート             | 17 質量部  |
| ・ ジビニルベンゼン                | 0.1 質量部 |
| ・ 「トナーの製造例 1」で用いたカーボンブラック | 7.5 質量部 |

- ・ テトラ-*n*-ブチルチタンフタロシアニン 0.3 質量部
  - ・ ジ-*tert*-ブチルサリチル酸 Al 化合物 0.5 質量部
  - ・ ポリプロピレン (PP) ワックス 5 質量部
- (非極性ワックス、融点 = 120℃)

得られた比較用着色剤分散物 (4) を用いた以外は、前記「トナーの製造例 4」と同様の方法を用いて比較用重合性単量体組成物 (4) を調製した後、比較用重合体粒子 (d) を製造し、比較用ブラックトナー (d) を得た。

#### 【0249】

得られた比較用着色剤分散物 (4) の塗膜面のグロス度は 70 で、カーボンブラックの分散状態は良好なものであったが、得られた比較用ブラックトナー (d) の断面観察では、カーボンブラックの再凝集が見られた。

#### 【0250】

〈トナーの製造例 10〉

着色剤として「C. I. Pigment Blue 15:3」5 質量部を用い、Zn フタロシアニンと高分子配位子の添加量を変更した以外は、「トナーの製造例 4」と同様の方法を用いて着色剤分散物 (10) を調製した後、重合体粒子 (J) を製造し、シアントナー (J) を得た。

#### 【0251】

〈比較用トナーの製造例 5〉

高分子配位子として使用される重合体に「r-1」を用い、その添加量を変更した以外は、トナーの製造例 10 と同様の方法を用いて比較用着色剤分散物 (4) を調製した後、比較用重合体粒子 (e) を製造し、比較用シアントナー (e) を得た。

#### 【0252】

得られた比較用着色剤分散物 (4) 中から固形分を除去した後に測定される Zn フタロシアニンが呈する可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの吸光度は、混合前の可視吸収スペクトルの最大吸収ピークの 1.7 倍で、該比較用分散物 (1) の塗膜面のグロス度は 30 であり、Zn フタロシアニンと高分子配位子として使用した重合体「r-1」の添加効果が十分に発揮されていなかった。

**【 0 2 5 3 】****〈 比較用トナーの製造例 6 〉**

Z n フタロシアニンを未添加としたことを除いては、トナーの製造例 1 0 と同様の方法を用いて比較用着色剤分散物（6）を調製した後、比較用重合体粒子（f）を製造し、比較用シアントナー（f）を調製した。

**【 0 2 5 4 】**

得られた比較用着色剤分散物（6）の塗膜面のグロスは 4 0 であり、カーボンブラックの分散性は乏しいものであった。

**【 0 2 5 5 】**

上記トナーの製造例及び比較用トナーの製造例で用いた着色剤、Z n フタロシアニン、及び高分子配位子として使用される重合体の種類と添加量等の主な処方内容を表 2 に、得られたトナーの諸性状を表 3 にそれぞれ示す。

**【 0 2 5 6 】**



【表 3】

トナーの主な製造状況と物性							
	トナー No.	トナー製造状況		トナー物性			
		金属フタロシアニン類 最大吸収ピーク吸光度 処理後の変化量	着色剤分散物 塗膜面グロス (75°)	円相当 個数平均径 (μm)	円形度頻度分布		
					平均 円形度	円形度 標準偏差	円形度0.950未満の トナー粒子数(個数%)
トナーの 製造例1	777777-(A)	30倍	120	4.6	0.987	0.019	2.7
トナーの 製造例2	777777-(B)	27倍	120	4.6	0.985	0.020	3.0
トナーの 製造例3	777777-(C)	3倍	50	4.8	0.980	0.022	5.0
トナーの 製造例4	777777-(D)	27倍	110	4.6	0.987	0.019	2.6
トナーの 製造例5	777777-(E)	8倍	100	5.7	0.959	0.035	23
トナーの 製造例6	777777-(F)	13倍	100	4.3	0.975	0.029	8.9
トナーの 製造例7	777777-(G)	25倍	85	4.6	0.971	0.030	14
トナーの 製造例8	777777-(H)	15倍	100	4.9	0.970	0.031	17
トナーの 製造例9	777777-(I)	20倍	110	4.5	0.972	0.031	15
トナーの比較 製造例1	比較用 777777-(a)	1.5倍	20	6.2	0.956	0.038	20
トナーの比較 製造例2	比較用 777777-(b)	20倍	90	4.4	0.947	0.040	32
トナーの比較 製造例3	比較用 777777-(c)	—	30	4.9	0.979	0.025	5.7
トナーの比較 製造例4	比較用 777777-(d)	1.3倍	70	3.3	0.970	0.032	12
トナーの 製造例10	777777-(J)	25倍	95	4.5	0.984	0.021	3.6
トナーの比較 製造例5	比較用 777777-(e)	1.7倍	30	5.3	0.960	0.036	22
トナーの比較 製造例6	比較用 777777-(f)	—	40	4.8	0.963	0.033	21

## 〈実施例 1〉

画像形成装置として図 1 に示したフルカラー画像形成装置を用いた。画像形成装置のプロセカートリッジの現像器部分には、トナー担持体としてカーボンブラックを分散させて抵抗を調整したジメチルシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラーを用い、感光体ドラムと接触するように設置し、現像ローラー表面の回転周速が感光体ドラム表面との接触部分において、感光体ドラムの回転駆動に對



して同方向に 1 4 0 % となるように設定した。

#### 【 0 2 5 8 】

また、定着装置には、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図 2 に示した熱ローラー方式の加熱加圧手段を有するものを用いた。

#### 【 0 2 5 9 】

加熱ローラーには、アルミニウム製の円筒状の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコンゴムの弾性層、更にプライマー層を介して厚さ  $50\mu\text{m}$  の P F A 製チューブによる表面層を設けたものを用い、一方、加圧ローラーには、S U S 製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコンゴムの弾性層を設け、更にプライマー層を介して厚さ  $50\mu\text{m}$  の P F A チューブにより表面層を設けたものを用いた。

#### 【 0 2 6 0 】

また、加熱ローラーの円筒状の芯金の内部には加熱体としてハロゲンヒーターを配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラーの表面温度が  $170^{\circ}\text{C}$  となるようにし、更に、加熱ローラーと加圧ローラーには  $20\text{kgf}$  の当接圧を加え、幅  $3\text{mm}$  のニップ部が形成されるように設定した。

#### 【 0 2 6 1 】

上記の画像形成装置の第 4 の画像形成ユニット P d のブラック色用トナーカートリッジには、前記「トナーの製造例 1」で得られたブラックトナー (A) を投入し、また、転写材として「リサイクルペーパー E N - 1 0 0」(再生パルプの配合率 = 1 0 0 %) を用い、図 5 に示したような微細な細線からなるライン画像を単色モードにより 2 4 枚 (A 4 サイズ) / 分のプリントアウト速度で 2 万枚分をプリントアウトした後、各種プリントアウト画像 (2 万枚時) を評価した。その後、2 0 万枚までプリントアウトを続け、加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチング (2 0 万枚終了時) についても評価した。

#### 【 0 2 6 2 】

プリントアウト画像評価と加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチング評価における各評価項目の評価内容とその評価基準を以下に示す。

#### 【 0 2 6 3 】

### 〈1〉 トナー着色力

転写紙上のトナー量が  $0.3 \sim 0.35 \text{ mg/cm}^2$  で、加熱加圧定着後の画像表面のグロスが  $20 \sim 30$  となるようにベタ画像を作成し、得られた画像の反射濃度を「マクベス反射濃度計 RD 9 1 8」（マクベス社製）により計測した。得られた計測値を下記の評価基準に従い評価した。

#### 【0 2 6 4】

- A : 1. 2 0 以上
- B : 1. 0 5 以上 1. 2 0 未満
- C : 0. 9 0 以上 1. 0 5 未満
- D : 0. 9 0 未満

#### 【0 2 6 5】

### 〈2〉 画像濃度

転写紙 ( $75 \text{ g/m}^2$ ) に一辺が  $5 \text{ mm}$  の正方形のベタ画像をプリントアウトし、プリントアウト画像の反射濃度を「マクベス反射濃度計 RD 9 1 8」（マクベス社製）により計測した。得られた計測値を以記の評価基準に従い評価した。

#### 【0 2 6 6】

- A : 1. 4 0 以上
- B : 1. 3 5 以上 1. 4 0 未満
- C : 1. 0 0 以上 1. 3 5 未満
- D : 1. 0 0 未満

#### 【0 2 6 7】

### 〈3〉 画像カブリ

ベタ白画像を形成時、現像工程後から転写工程に移行する間に感光体ドラム上に存在するトナーをマイラーテープによってテーピングして剥ぎ取り、それを紙上に貼ったものの反射濃度を「マクベス反射濃度計 RD 9 1 8」で計測した。得られた反射濃度から、マイラーテープをそのまま紙上に貼った時の反射濃度を差し引いた数値を用いて下記の評価基準に従い評価した。数値が小さい程、画像カブリが抑制されていることになる。

#### 【0 2 6 8】

- A : 0 . 0 3 未満  
B : 0 . 0 3 以上 0 . 0 7 未満  
C : 0 . 0 7 以上 1 . 0 0 未満  
D : 1 . 0 0 以上

【 0 2 6 9 】

〈 4 〉 ドット再現性

潜像電界によって電界が閉じ易く、再現しにくい図 6 に示す様な小径 ( 4 0  $\mu$  m ) の孤立ドットパターンの画像をプリントアウトし、その際のドット再現状況を下記の評価基準に従い評価した。

【 0 2 7 0 】

- A : 1 0 0 個中の欠損が 2 個以下  
B : 1 0 0 個中の欠損が 3 ~ 5 個  
C : 1 0 0 個中の欠損が 6 ~ 1 0 個  
D : 1 0 0 個中の欠損が 1 1 個以上

【 0 2 7 1 】

〈 5 〉 画像白抜け

円形画像 ( 直径 2 0 mm ) を 5 箇所配した画像をプリントアウトし、該画像上に発生した 1 0 0  $\mu$  m 以上の画像白抜けの発生箇所を計測して下記の評価基準に従い評価した。

【 0 2 7 2 】

- A : 未発生  
B : 画像白抜けが 5 個以下  
C : 6 ~ 1 0 個  
D : 1 1 個以上

【 0 2 7 3 】

〈 6 〉 画像縦スジ

ハーフトーン画像をプリントアウトし、該画像上に発生した縦スジ状の画像濃度ムラの発生本数を計測して下記の評価基準に従い評価した。

【 0 2 7 4 】

- A：未発生
- B：軽微な画像縦スジが1本発生
- C：2～4本
- D：5本以上

**【0275】****〈7〉細線定着性**

やや厚めの転写紙（105 g/m<sup>2</sup>、A4サイズ）上に、図5に示したような微細な細線よりなるライン画像を作成し、その定着状態を下記の評価基準に従い目視等により評価した。

**【0276】**

- A：良好な細線の定着状態を示す
- B：画像表面を強く摺擦した際に細線の一部の剥げ落ちが見られる、或いはプリントアウト画像に軽微な点状のトナー汚れが見られる
- C：非画像部分に軽微なオフセット現象が発生
- D：所々で細線の剥げ落ちやオフセット現象が発生

**【0277】****〈8〉回転加熱部材の表面汚染**

プリントアウト試験終了後、回転加熱部材表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を下記の評価基準に従い目視で評価した。

**【0278】**

- A：トナーの固着は未発生
- B：紙粉による汚染や端部へのトナーの固着が見られたが、定着画像への影響は軽微である
- C：紙粉による汚染や端部へのトナーの固着によりプリントアウト画像の裏面に軽微なトナー汚れが発生しているものの、定着画像への影響は殆ど見られない
- D：トナー固着による定着画像への影響やプリントアウト試験中にプリントアウト画像の巻き付きが発生

**【0279】**

上記に従って得られたプリントアウト画像を評価したところ、各評価項目とも

非常に良好な結果を得た。また、画像形成装置とのマッチングにも優れるものであった。これらの評価結果を表 4 に示す。

#### 【0 2 8 0】

##### 〈実施例 2 ～ 9〉

ブラクトナー (A) の代わりにブラクトナー (B) ～ (I) を各々用いた以外は、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 4 に示す。

#### 【0 2 8 1】

##### 〈比較例 1 ～ 4〉

ブラクトナー (A) の代わりに比較用ブラクトナー (a) ～ (d) を各々用いた以外は、実施例 1 と同様に評価した。得られたプリントアウト画像は、画像濃度やドット再現性に劣るだけでなく、画像白抜けや現像ローラーへのトナー固着に起因する縦スジ状の画像欠陥が発生したものもあった。評価結果を表 4 に示す。

#### 【0 2 8 2】

##### 〈実施例 1 0〉

実施例 1 で用いた画像形成装置の第 3 の画像形成ユニット P c のシアン色用トナーカートリッジにシアントナー (J) を投入した以外は、実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 4 に示す。

#### 【0 2 8 3】

##### 〈比較例 5、6〉

シアントナー (J) の代わりに比較用シアントナー (e) 及び (f) を各々用いた以外は、実施例 1 0 と同様に評価した。評価結果を表 4 に示す。

#### 【0 2 8 4】

【表 4】

評価結果一覧

	トナーNo.	トナー 着色力	プリントアウト画像評価										定着装置とのマッチング		
			常温常湿環境下					高温高湿環境下							
			画像 濃度	画像 カブリ	ドット 再現性	画像 白抜け	画像 濃度	画像 カブリ	ドット 再現性	画像 白抜け	画像 鮮鋭さ	画像 鮮鋭さ			
実施例 1	759014-(A)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	759014-(B)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	759014-(C)	C	B	B	B	B	B	C	C	C	C	B	C	C	B
実施例 4	759014-(D)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 5	759014-(E)	B	A	B	B	B	B	C	B	B	B	C	B	B	B
実施例 6	759014-(F)	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
実施例 7	759014-(G)	A	A	A	A	A	A	B	C	B	B	C	C	A	A
実施例 8	759014-(H)	B	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	B	B	B
実施例 9	759014-(I)	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	C	A	A	A
比較例 1	比較用 759014-(a)	D	C	C	C	C	C	C	C	D	C	D	D	D	D
比較例 2	比較用 759014-(b)	B	C	B	C	C	C	D	D	C	D	D	C	C	D
比較例 3	比較用 759014-(c)	C	B	B	B	B	B	C	C	C	C	D	C	C	C
比較例 4	比較用 759014-(d)	C	B	C	C	D	D	D	D	D	D	D	C	C	D
実施例 10	759014-(J)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例 5	比較用 759014-(e)	D	B	C	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D
比較例 6	比較用 759014-(f)	C	B	B	C	B	C	B	C	B	C	D	C	C	D

【0285】

〈実施例 11〉

実施例 1 で用いた画像形成装置の定着装置を、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図 3 に示したフィルム方式の加熱加圧手段に交

換した。

#### 【0 2 8 6】

耐熱性エンドレスフィルムには、転写材との接触面にポリテトラフルオロエチレン（P T F E）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ 6 0  $\mu$  m のポリイミドフィルムを用い、加圧ローラーには、S U S 製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの発泡体の弾性層、更にプライマー層を介しながらジメチルシリコーンゴムの弾性層と厚さ 2 0  $\mu$  m の P T F E の表面層を設けたものを用いた。

#### 【0 2 8 7】

また、耐熱性エンドレスフィルムの内部には、加熱体としてヒータ基板に発熱抵抗体をスクリーン印刷し、耐熱性の表面保護層を設けた低熱容量線状加熱体を配設し、加熱加圧手段の作動時に定着ローラーの表面温度が 1 7 0  $^{\circ}$ C となるようにし、更に耐熱性エンドレスフィルムを介して上記加熱体と加圧ローラーには 9 8 N（1 0 k g f）の当接圧を加え、幅 5 m m のニップ部が形成されるように設定した。

#### 【0 2 8 8】

上記の画像形成装置のプロセカートリッジにトナーの製造例 7 で得られたトナー（G）を投入し、1 2 枚（A 4 サイズ）／分のプリントアウト速度で実施例 1 と同様にしてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像と加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチングについて評価した。その結果、良好な結果が得られた。

#### 【0 2 8 9】

##### ＜実施例 1 2＞

実施例 1 で用いた画像形成装置の定着装置を、分離爪やオフセット防止用液体の塗布機構が配設されていない、図 4 に示した電磁誘導方式の加熱加圧手段に交換した。

#### 【0 2 9 0】

耐熱性エンドレスフィルムには、厚み 5 0  $\mu$  m の円筒状のニッケルフィルム材を電磁誘導発熱する抵抗体層とし、その外周面をジメチルシリコーンゴムからな

る弾性層と P F A からなる離型層で被覆した 3 層構造のものを、一方、加圧ローラーには、S U S 製の芯金をプライマー処理した後、ジメチルシリコーンゴムの発泡体の弾性層、更にプライマー層を介しながらジメチルシリコーンゴムの弾性層と厚さ 50  $\mu$  m の P F A チューブによる表面層を設けたものを用いた。

#### 【0291】

また、円筒状の耐熱性エンドレスフィルムの内部には磁界発生手段を配設し、加熱加圧手段の作動時に耐熱性エンドレスフィルムの表面温度が 180℃となるようにし、更に耐熱性エンドレスフィルムを介して上記磁界発生手段と加圧ローラーには 245 N (25 k g f) の当接圧を加え、幅 6 mm のニップ部が形成されるように設定した。

#### 【0292】

上記の画像形成装置のプロセカートリッジにトナーの製造例 7 で得られたトナー (G) を投入し、単色モードにより 12 枚 (A4 サイズ) / 分のプリントアウト速度で実施例 1 と同様にしてプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像と加熱加圧手段等の画像形成装置とのマッチングについて評価した。その結果、良好な結果が得られた。

#### 【0293】

##### 〈実施例 13〉

市販のフルカラーレーザープリンター「LBP-2510」(キヤノン社製)のシアン色用トナーカートリッジ中のトナーをシアントナー (C) と入れ替え、転写材として前出の再生紙「リサイクルペーパー EN-100」とトランスペアレンシーフィルム「OHP フィルム CG3700」(住友スリーエム社製)を用い、フルカラーモードによりグラフィック画像のプリントアウト試験を行った。

#### 【0294】

得られたグラフィック画像はグリーン色やブルー色といったシアン色トナーが関わる 2 次色の色再現性に優れており、特に、トランスペアレンシーフィルムに作成したフルカラー画像をオーバーヘッドプロジェクターを用いて、白色スクリーン上に投影画像を映し出したところ、グリーン色やブルー色といったシアン色



トナーが関わる 2 次色の色域が拡大していた。

#### 【0295】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、トナー中に特定の金属フタロシアニン類と該金属フタロシアニン類と配位可能な特定の高分子配位子を共存させることにより、トナー粒子中での着色剤の分散状態が著しく改善されたトナーを得ることができる。その結果、これまでにない高着色力を呈し、高解像度で高精細な画像を入手することが可能となる。

#### 【0296】

また、種々の転写材への適応を可能とし、加熱加圧定着装置等との画像形成装置の性能を長期にわたって損なうことなく、良好な状態を維持することが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のトナーを好適に用いることができるフルカラー画像形成装置の構成の一例を示す概略的説明図

【図2】 本発明で好ましく用いられる熱ローラー方式の加熱加圧手段の一例の概略的説明図

【図3】 本発明で好ましく用いられるフィルム方式を用いた加熱加圧手段の要部の分解斜視図（a）及び拡大横断面図（b）

【図4】 本発明で好ましく用いられる電磁誘導方式の加熱加圧手段の一例の概略的説明図

【図5】 実施例で用いた細線の再現性と定着状態を評価するためのライン画像の説明図

【図6】 実施例で用いた解像度を評価するための小径孤立ドットパターンの説明図

##### 【符号の説明】

16a～16d 帯電ローラー

17a～17d 現像装置

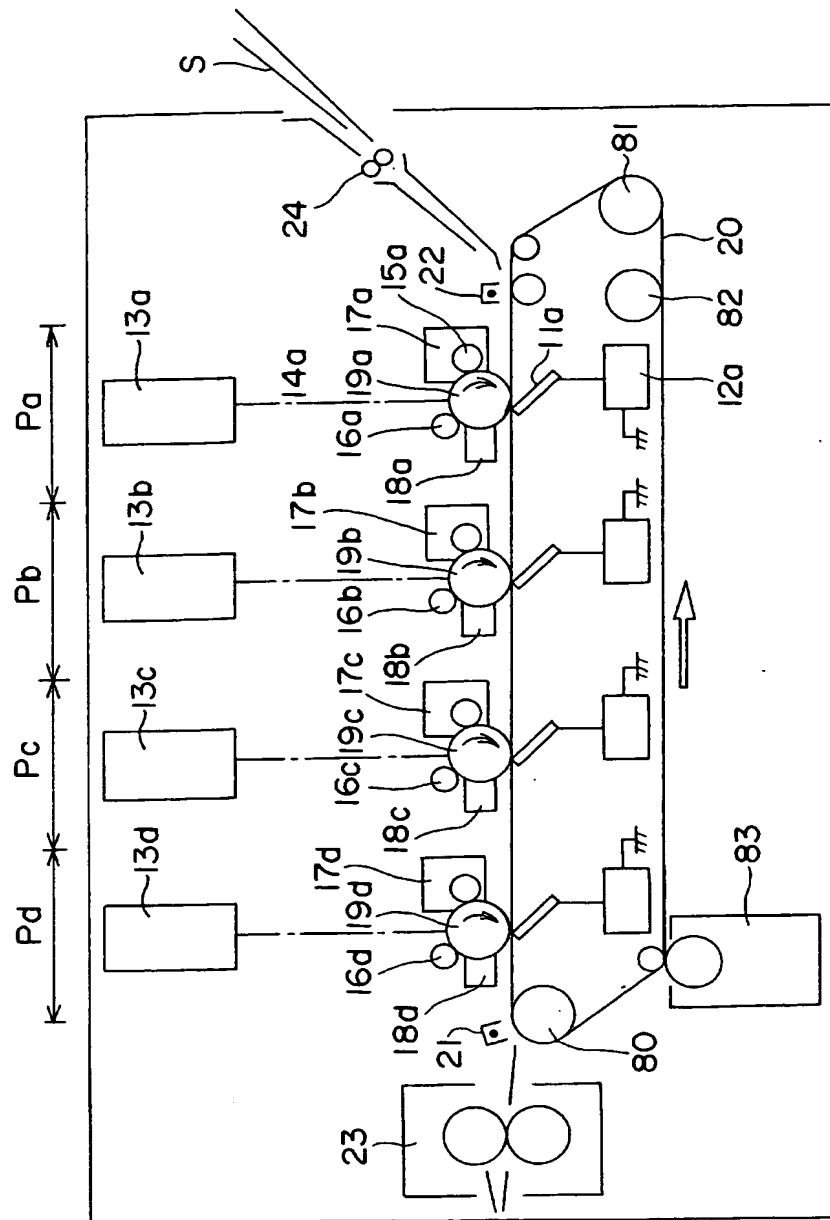
18a～18d クリーニング装置

19 a ~ 19 d 感光体ドラム  
20 転写材搬送ベルト (転写材担持体)  
Pa 第1色目の画像形成ユニット  
Pb 第2色目の画像形成ユニット  
Pc 第3色目の画像形成ユニット  
Pd 第4色目の画像形成ユニット  
S 転写材  
25 回転加熱部材 (加熱ローラー)  
25 a 加熱体 (ヒーター)  
26 回転加圧部材 (加圧ローラー)  
30 ステータ  
31 加熱体  
31 a ヒーター基板  
31 b 発熱体  
31 c 表面保護層  
31 d 検温素子  
32 エンドレスフィルム  
33 加圧ローラー  
34 コイルばね  
35 フィルム端部規制フランジ  
36 給電コネクタ  
37 断電部材  
38 入口ガイド  
39 出口ガイド (分離ガイド)  
40 励磁コイル  
42 コイル芯材 (磁性体)  
47 エンドレスフィルム  
N ニップ  
T トナー画像

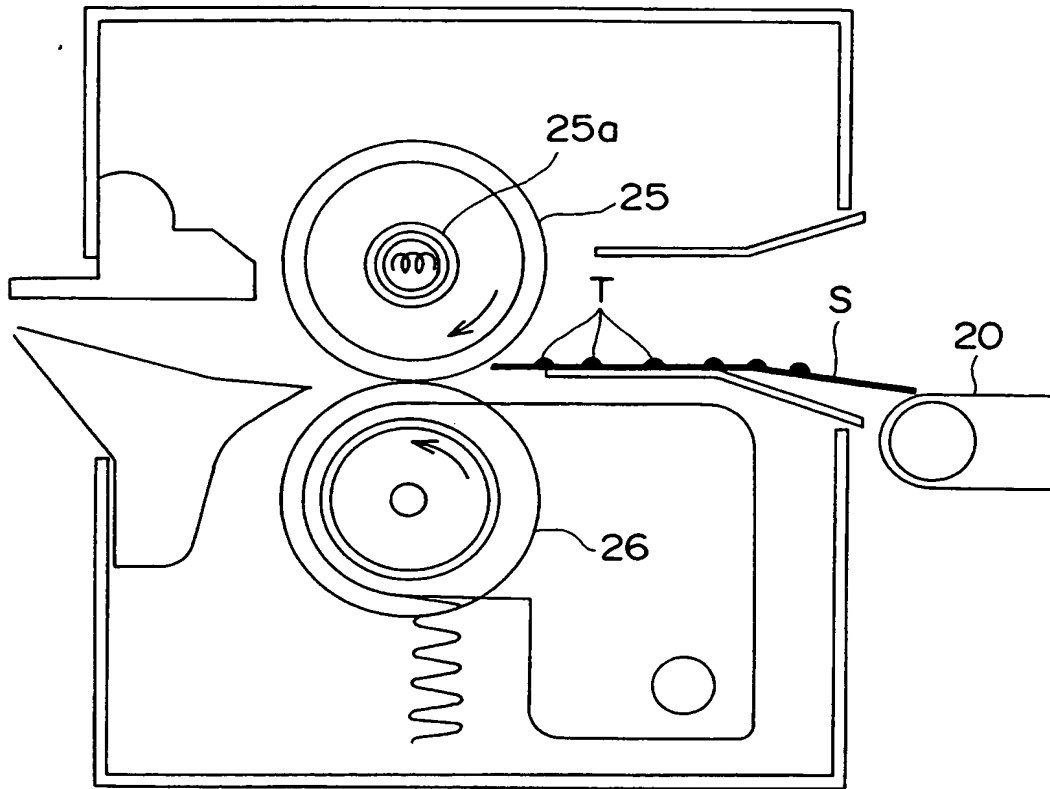
【書類名】

図面

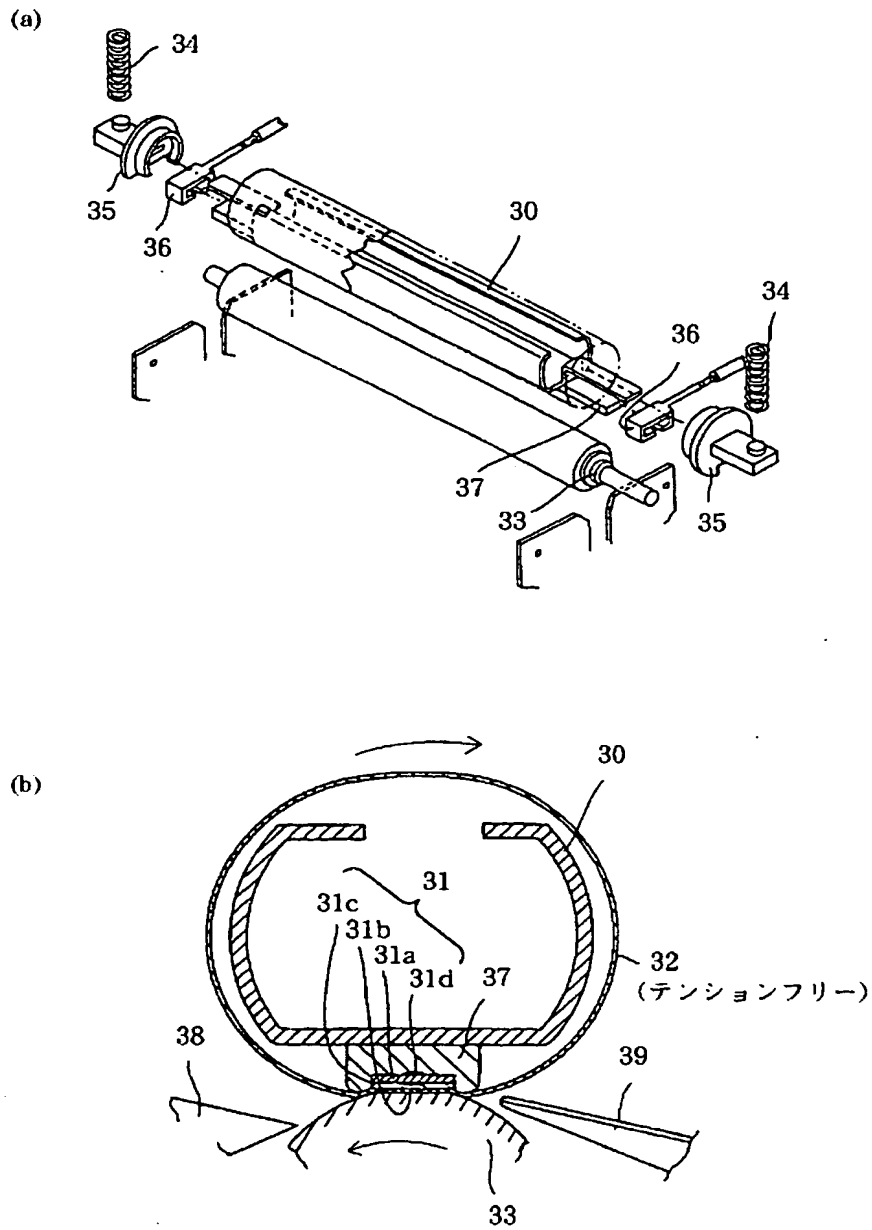
【図 1】



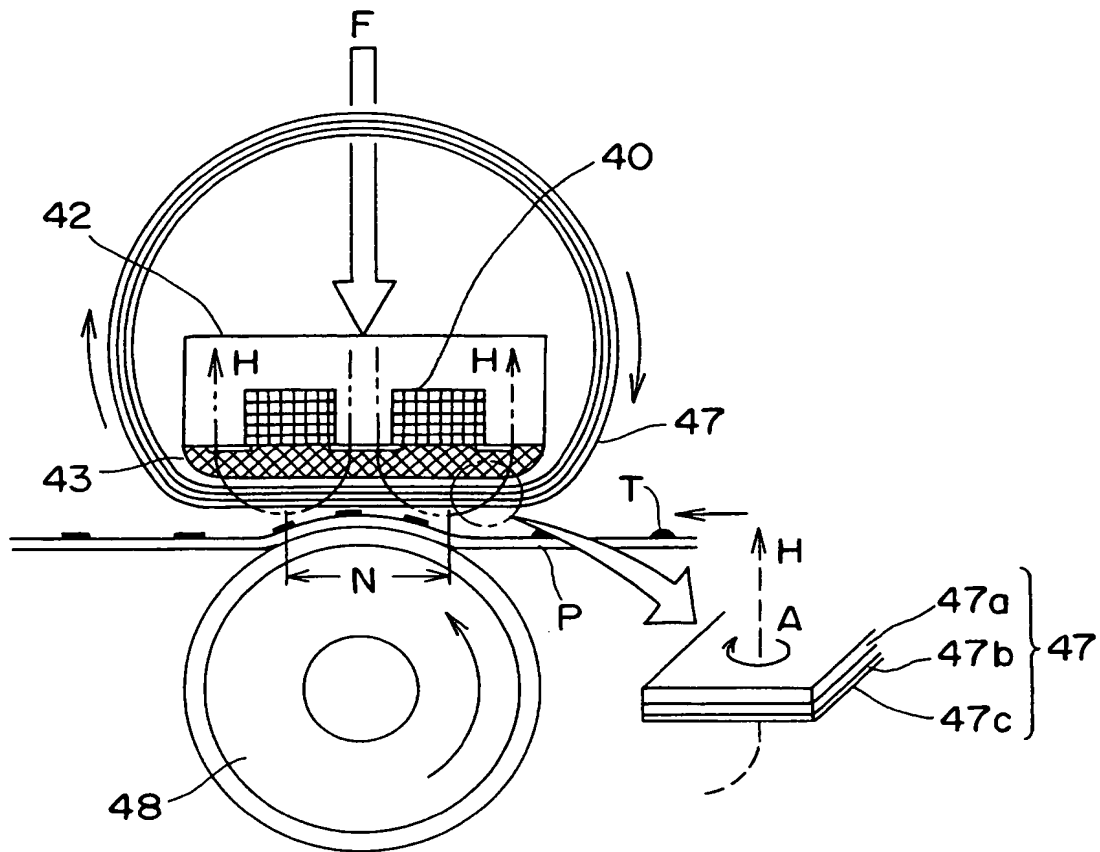
【図 2】



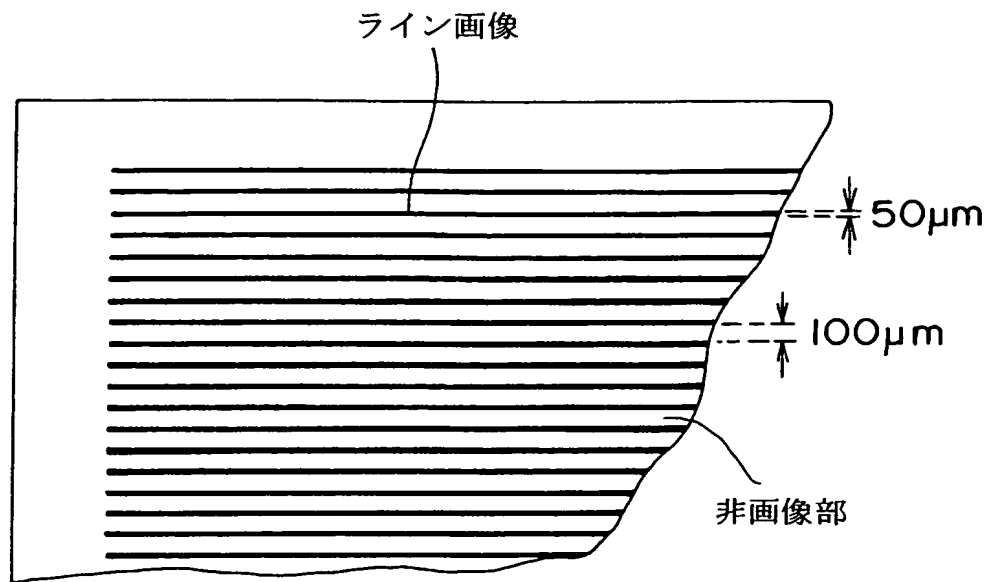
【図 3】



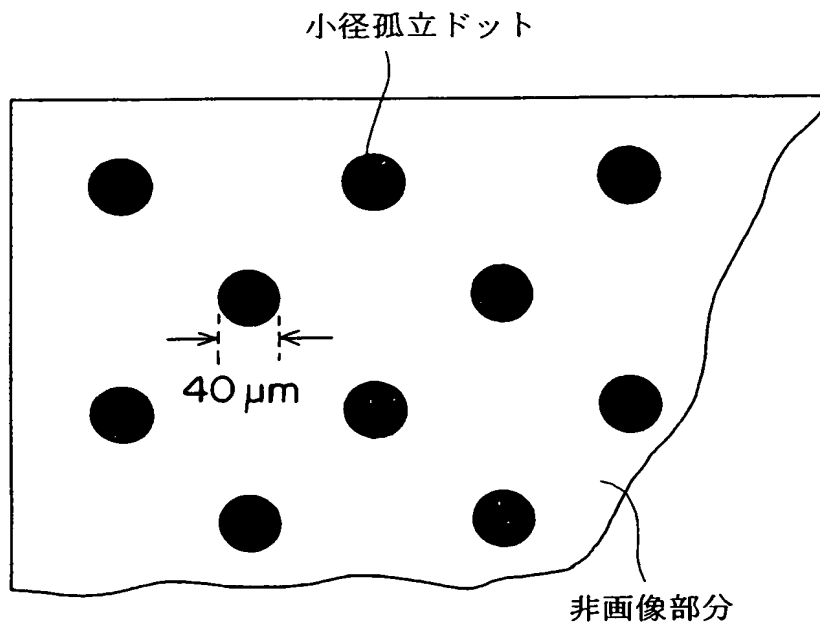
【図 4】



【図 5】



【図 6】





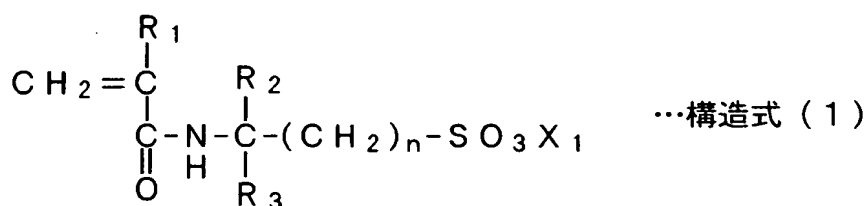
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー粒子中での着色剤の分散状態が著しく改善されたトナーを提供する。

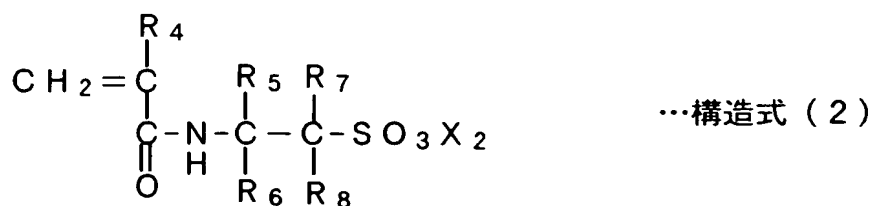
【解決手段】 少なくとも、結着樹脂、着色剤、中心金属が [Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Mg、Al] からなる群から選ばれるいずれかである金属フタロシアニン及び／又は金属フタロシアニン誘導体、少なくとも下記構造式 (1) 若しくは (2) で表される重合性単量体 0.5～20 質量% を構成単量体として含む重合体又は下記構造式 (3) で表される重合性単量体とカルボキシル基含有ビニル系単量体とをそれぞれ 0.5～20 質量% ずつ構成単量体として含む重合体を含有することを特徴とする乾式トナーを用いる。

【化 1】



【構造式 (1) において、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示し、X<sub>1</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又は4級アンモニウム塩を示し、nは1～10の整数を示す。】

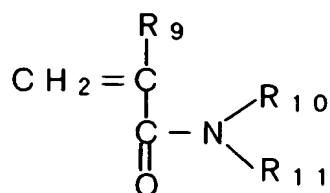
【化 2】



【構造式 (2) において、R<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基、芳香族基又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示すが、R<sub>5</sub>～R<sub>8</sub>のうち少なくとも1つは無置換又は置換基を有する芳香族基を示す。X<sub>2</sub>は水素原子、アルカリ金属原子、

アルカリ土類金属原子又は 4 級アンモニウム塩を示す。]

【化 3】



…構造式 (3)

〔構造式 (3) において、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基、アルケニル基若しくはアルコキシ基を示す。なお、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>は相互に連結して、炭素原子以外の異種原子を有し且つC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>の環状構造を有する非芳香族有機基を形成してもよい。〕

【選択図】      なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 3 8 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社